

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS
Y HERBICIDAS EN UNA ZONA DE LA
HUASTECA HIDALGUENSE**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

I. Q. Miriam Estrada Segura

Directoras de Tesis:

Dra. Claudia Romo Gómez

Dra. María Teresa Leal Ascencio

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2016

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes congresos

V Congreso Internacional Biológico Agropecuario. Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias. 25-27 Septiembre Tuxpan de R. Cano, Ver. 2013. Presencia de Pb, Cr y Ni en peces de la especie *Xiphophorus birchmanni* del Río Calnali, Hgo.

X Encuentro Participación de la mujer en la Ciencia. Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. 15-17 Mayo, León, Gto. México 2013. Presencia de Pb, Cr y Ni en agua superficial del río Calnali, Hgo.

X Simposio Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 10-13 Abril Puebla, México 2013. Metales pesados en sedimento de una zona de la Huasteca.

Publicaciones relacionadas

1. Miriam Estrada-Segura, Claudia Romo-Gómez, William S. Monks-Sheets, Ma. Teresa Leal-Ascencio, Yolanda Marmolejo-Santillán, Aracely Sierra-Zenteno. 2013. Presencia de Pb, Cr y Ni en peces de la especie *Xiphophorus birchmanni* del Río Calnali, Hgo. Revista Científica Agropecuaria Tuxpan, Ver. 124 pp. ISSN: 2007-6940.
 2. M. Estrada-Segura, C. Romo-Gómez, W. Monks-Sheets, M.T. Leal-Ascencio, F. Pérez-Moreno. 2013. Presencia de Pb, Cr y Ni en agua superficial del río Calnali, Hgo. (Eds.) X Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. León, Gto. Centro de Investigaciones en Óptica. ISBN 978-607-95228-4-1.
 3. Miriam Estrada-Segura, María Teresa Leal-Ascencio, Scott Monks-Sheets, Fidel Pérez-Moreno, Claudia Romo-Gómez. 2013. Metales pesados en sedimento de una zona de la Huasteca Hidalguense, México / Contamination of heavy metals in a Hidalguense Huasteca Zone, Mexico. (Eds.). X Simposio Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria. Puebla, Mex. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 339-344 pp. ISBN 978-607-7807-11-7.
-

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por las becas No.257434, 290750, 290797 y 29084.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por el apoyo otorgado para la realización del presente trabajo.

A la directora de tesis Dra. Claudia Romo Gómez, por sus apreciados y relevantes aportes, observaciones y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación.

A los miembros del comité tutorial: Dra. Ma. Teresa Leal Ascencio. Dr. Fidel Pérez Moreno y al Dr. William Scott Monks Sheets, por su apoyo y observaciones durante el desarrollo del presente proyecto.

Al M. en C. Alfredo Arias Ruíz, Subdirector de Análisis y Control de Residuos en el Centro Nacional de Referencia de Plaguicidas y Contaminantes (CNRPyC), por el apoyo otorgado de utilizar las instalaciones, equipo y estándares de los herbicidas Paraquat y Diquat para este proyecto.

Al personal del CNRPYC, Liz, Feli, Cristy, Nelva, Dana y Cruz, por la colaboración y apoyo en operaciones de equipo y conocimientos aportados para la implementación del método QuEChERS.

A las Dras. Edelmira García Nieto y Libertad Juárez Santacruz, por brindarme los conocimientos para la realización de la técnica de micronúcleos en la Universidad Autónoma de Tlaxcala.

Muy en especial a la Dra. Yolanda Marmolejo Santillán, por el apoyo, confianza y consejos que siempre me ha brindado para continuar en el camino.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

A las personas que a lo largo de este proyecto no solo me acompañaron, sino que se volvieron parte importante de mi vida. Las circunstancias demostraron que puedo confiar en ellos y que ahora los puedo llamar amigos Gina, Eduardo, Perla Mayarí, Perla Ivonne e Irais.

A la Dra. Ana, Magda, Luz, Sylvia, Irasema, Janice y Maryev, que me brindaron su apoyo, conocimientos y amistad.

Dedicatorias

A mis hijos Uriel y Abigail...

Quienes con esa alegría, perseverancia y entusiasmo que los caracteriza, me ayudaron a superar los tropiezos. Este proyecto no tendría sentido si yo me hubiera perdido esa primera canasta o la primer presentación de ballet, son lo más importante.

Al final del proyecto vida, los títulos no tienen importancia si no tuviste con quien compartirlos.

A mis padres...

Por su inagotable apoyo, enseñanzas, tiempo y esfuerzo. Sin todo esto no hubiera alcanzado esta meta, ya que ustedes fueron una pieza clave para realizar todos los objetivos profesionales y personales. Les estoy eternamente agradecida.

A mi hermana...

Por ser mi compañera de vida, por el apoyo que me brindaste de cuidar a mis hijos, por estar conmigo en los momentos tristes y alegres de nuestros hijos, que son parte importante de mi vida.

A mis hermanos....

Por estar siempre en el momento que les pedí su apoyo, brindarme su amor y confianza.

A mis sobrinos...

Por ser parte importante en mi vida, que me motiva a ser mejor día a día esperando ser un ejemplo para ellos.

Índice general	Página
GLOSARIO DE TÉRMINOS	1
RESUMEN	4
ABSTRACT	6
1. INTRODUCCIÓN	8
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1. Definición de metales pesados	11
2.1.1. Aluminio (Al).....	12
2.1.2. Cadmio (Cd).....	12
2.1.3. Cobre (Cu).	13
2.1.4. Cromo (Cr).	13
2.1.5. Manganeso (Mn).....	14
2.1.6. Níquel (Ni).....	14
2.1.7. Plomo (Pb).	14
2.1.8. Zinc (Zn).....	15
2.2. Fuentes y efectos de los metales pesados	16
2.3. Metales pesados en el ambiente	18
2.3.1. Metales pesados en agua.....	19
2.3.2. Metales pesados en sedimento	19
2.3.2.1. Biodisponibilidad de metales.....	19
2.3.3. Metales pesados en organismos vivos	20
2.4. Contaminación por plaguicidas	20
2.4.1. Factores que influyen en la toxicidad de los plaguicidas en los sistemas acuáticos.....	21
2.4.2. Efectos de los plaguicidas en la salud humana	22
2.4.3. Efectos ecológicos de los plaguicidas.....	22
2.4.4. Factores naturales que provocan la degradación de los plaguicidas.....	23
2.5. Herbicidas	23
2.5.1. Herbicidas paraquat y diquat	24
2.6. Biomonitorio ambiental	26
3. JUSTIFICACIÓN	28

4. OBJETIVOS	30
5. ÁREA DE ESTUDIO	31
5.1. Huasteca Hidalguense	31
5.1.1. Xochicoatlán	31
5.1.1.1. Clima	32
5.1.1.2. Geología	32
5.1.1.3. Hidrografía	32
5.1.1.4. Uso del suelo y vegetación	32
5.1.1.5. Población	33
5.1.1.6. Economía.....	33
5.1.2. Calnali.....	33
5.1.2.1. Clima	33
5.1.2.2. Geología	34
5.1.2.3. Hidrografía	34
5.1.2.4. Uso del suelo y vegetación	34
5.1.2.5. Población	35
5.1.2.6. Economía.....	35
5.1.3. Huazalingo	35
5.1.3.1. Clima	36
5.1.3.2. Geología	36
5.1.3.3. Hidrografía	36
5.1.3.4. Uso del suelo y vegetación	36
5.1.3.5. Población	37
5.1.3.6. Economía.....	37
6. METODOLOGÍA	38
6.1. Parámetros en campo.....	40
6.2. Análisis fisicoquímicos	41
6.3. Determinación de metales pesados por absorción atómica.....	42
6.3.1. Colecta de sedimentos y pre-tratamiento.....	42
6.3.2. Colecta de peces y pre-tratamiento	42
6.3.3. Digestión ácida de muestras.....	42

6.3.4.	Biodisponibilidad de metales pesados en sedimento.....	43
6.3.5.	Análisis elemental de metales pesados	44
6.3.6.	Preparación de curva estándar y cálculo de concentraciones	44
6.4.	Determinación de Herbicidas paraquat (PQ) y diquat (DQ)	45
6.4.1.	Preparación de muestras de agua y sedimento para la determinación de PQ y DQ.....	45
6.4.2.	Preparación de curva estándar	45
6.4.3.	Condiciones para el equipo UPLC-MS/MS	46
6.4.4.	Cálculo de resultados.....	46
6.5.	Micronúcleos en células de branquias	47
6.5.1.	Tinción de frotis.....	47
6.5.2.	Análisis al microscopio.....	47
6.5.3.	Análisis estadístico.....	48
7.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	49
7.1.	Parámetros en campo.....	49
7.1.1.	Temperatura	49
7.1.2.	Potencial de hidrógeno (pH)	50
7.1.3.	Turbiedad.....	51
7.1.4.	Sólidos disueltos	52
7.1.5.	Oxígeno disuelto	53
7.2.	Análisis fisicoquímicos.....	55
7.2.1.	Alcalinidad total	55
7.2.2.	Cloruros	56
7.2.3.	Dureza	56
7.2.4.	Sulfatos	57
7.3.	Metales pesados.....	58
7.3.1.	Metales pesados en agua.....	59
7.3.2.	Metales pesados en sedimento	65
7.3.2.1.	Biodisponibilidad	72
7.3.3.	Metales pesados en peces	76
7.4.	Resultados de plaguicidas	79

7.4.1.	Herbicidas paraquat y diquat	79
7.4.2.	Herbicidas PQ y DQ en agua.....	80
7.4.3.	Herbicidas PQ y DQ en sedimento	82
7.5.	Micronúcleos.....	83
7.6.	Correlación de datos	85
7.6.1.	Correlación de Pearson	85
7.6.2.	Correlación de Pearson entre parámetros fisicoquímicos.....	85
7.6.3.	Correlación de parámetros fisicoquímicos con metales pesados en agua.....	86
7.6.4.	Correlación de parámetros fisicoquímicos con metales pesados en sedimento	87
7.6.5.	Correlación entre parámetros fisicoquímicos y metales pesados en peces	88
7.6.6.	Correlación de metales pesados en agua.....	88
7.6.7.	Correlación entre metales pesados en agua y sedimento	89
7.6.8.	Correlación entre metales pesados en agua y peces	90
7.6.9.	Correlación entre metales pesados en sedimento	90
7.6.10.	Correlación entre metales pesados en sedimento y peces.....	91
7.6.11.	Correlación entre metales pesados en peces.....	91
7.7.	Análisis de componentes principales	92
8.	CONCLUSIONES.....	95
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	97

LISTA DE FIGURAS	Página
Figura 1. Procesos principales en los que intervienen los cationes en el agua.....	17
Figura 2. Etapas en la actividad herbicida.....	24
Figura 3. Sitios de muestreo	39
Figura 4. Valores promedio de temperatura	50
Figura 5. Potencial de hidrógeno	51
Figura 6. Turbiedad.....	52
Figura 7. Sólidos disueltos	53
Figura 8. Oxígeno disuelto	54
Figura 9. Alcalinidad medida como CaCO_3	55
Figura 10. Cloruros medidos como Cl^-	56
Figura 11. Dureza medida como CaCO_3	57
Figura 12. Sulfatos medida como $\text{SO}_4^{=}$	58
Figura 13. Concentración de aluminio en agua.....	59
Figura 14. Concentración de cromo en agua	60
Figura 15. Concentración de cobre en agua	61
Figura 16. Concentración de manganeso en agua.....	62
Figura 17. Concentración de níquel en agua	63
Figura 18. Concentración de plomo en agua	64
Figura 19. Concentración de zinc en agua.....	65
Figura 20. Concentración de cromo en sedimento.....	67
Figura 21. Concentración de cobre en sedimento.....	68
Figura 22. Concentración de manganeso en sedimento	69
Figura 23. Concentración de níquel en sedimento	70
Figura 24. Concentración de plomo en sedimento	71
Figura 25. Concentración de zinc en sedimento	72
Figura 27. Concentración de zinc en tejido de peces.....	77
Figura 28. Concentración de manganeso en tejido de peces	78
Figura 29. Concentración de Níquel en tejido de peces.....	78
Figura 30. Concentración de plomo en tejido de peces	79
Figura 31. Cromatogramas de PQ y DQ en muestras fortificadas	81

Figura 32. Identificación de Micronúcleos en células branquiales.....	83
Figura 33. Componentes rotados para ACP	94

LISTA DE TABLAS	Página
Tabla 1. Metales de mayor interés en el agua.....	12
Tabla 2. Fuentes y efectos de metales presentes en agua.	16
Tabla 3. Interacciones entre los metales pesados.....	17
Tabla 4. Efectos de la calidad del agua en función del uso.	18
Tabla 5. Datos de Identificación.....	25
Tabla 6. Georreferencia de coordenadas de los sitios de muestreo.....	38
Tabla 7. Preservación de muestras de agua	41
Tabla 8. Métodos de prueba oficiales para la determinación de análisis físicoquímicos en muestras de agua	41
Tabla 9. Procedimiento de digestión ácida de acuerdo con los procedimientos de USEPA.....	43
Tabla 10. Condiciones de operación para el equipo UPLC-MS/MS	46
Tabla 11. Guías de calidad de sedimentos descritos en literatura.....	66
Tabla 12. Peces colectados.....	76
Tabla 13. Transición de masas para los herbicidas detectados en el UPLC	80
Tabla 14. Alturas de PQ y DQ de la curva estándar	80
Tabla 15. Porcentajes de recobro de muestras fortificadas.....	81
Tabla 16. Frecuencia de micronúcleos en células branquiales.....	83
Tabla 17. Coeficientes de correlación entre parámetros físicoquímicos	86
Tabla 18. Coeficientes de correlación entre parámetros físicoquímicos y metales pesados en agua.....	87
Tabla 19. Coeficientes de correlación entre parámetros físicoquímicos y metales pesados en sedimento	87
Tabla 20. Coeficientes de correlación entre parámetros físicoquímicos y metales pesados en peces	88
Tabla 21. Coeficientes de correlación entre metales pesados en agua.....	89
Tabla 22. Coeficientes de correlación entre metales pesados en agua y sedimento	89
Tabla 23. Coeficientes de correlación entre metales pesados en agua y peces ..	90

Tabla 24. Coeficientes de correlación entre metales pesados en sedimento	91
Tabla 25. Coeficientes de correlación entre metales pesados en sedimento y peces.....	91
Tabla 26. Coeficientes de correlación entre metales pesados peces	92
Tabla 27. Valores del porcentaje de la varianza y porcentaje acumulativo de la varianza para el análisis factorial.....	92
Tabla 28. Matriz de componentes rotados.....	93

Glosario de términos

AC	análisis conglomerados
ACP	Análisis de componentes principales
AF	análisis factorial
Al	Aluminio
AIA	Aluminio en agua
Alevines	Peces recién nacidos
Alk	Alcalinidad
AIS	Aluminio en sedimento
Aneugénico	Agente químico que a nivel molecular, impide la fijación de fibras del huso al cinetocoro, y por ende, el desplazamiento de cromosomas en la anafase
CaCO ₃	Carbonato de calcio
Cariotipo	Es el patrón cromosómico de una especie expresado a través de un código, establecido por convenio, que describe las características de sus cromosomas.
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CE	Conductividad específica
Clor	Cloruros
Cr	Cromo
CrA	Cromo en Agua
CrS	Cromo en sedimento
Cu	Cobre
CuA	Cobre en agua
CuS	Cobre en sedimento
DQ	Diquat
Dur	Dureza
d.w.	Peso seco
EPA	Agencia de Protección al Ambiente
ESI pos	Ionización de Electrospray positivo

fMPCE	Frecuencia de micronúcleos en eritrocitos policromáticos.
g	gramos
H	Ley de Henry
Koc	Coeficiente de adsorción del suelo basado en el contenido de carbón orgánico
Kw	Coeficiente de partición n-Octanol-agua
LEL	Límite de concentraciones para sedimentos limpios o poco contaminados
mL	Millilitros
Mn	Manganeso
MN	Micronúcleos
MnA	Manganeso en agua
MnP	Manganeso en peces
MnS	Manganeso en sedimento
Ni	Níquel
NiA	Níquel en agua
NiP	Níquel en peces
NiS	Níquel en sedimento
nMPCE	Número de micronúcleos en eritrocitos policromáticos.
nPCE	Número de eritrocitos policromáticos.
OD	Oxígeno disuelto
Pb	Plomo
PbA	Plomo en agua
PbP	Plomo en peces
PbS	Plomo en sedimentos
PEC	Concentración para efectos probables
PEL	Nivel para efectos probables
pH	Potencial de hidrógeno
PQ	Paraquat
QUATs	Herbicidas de amonio cuaternarios
QuPPE	Método rápido para determinación de pesticidas polares

rpm	Revoluciones por minuto
SD	Sólidos disueltos
SEL	Nivel para efectos severos
SQGs	Guía de calidad de sedimentos
Sulf	sulfatos
T.A	Temperatura ambiente
TEC	Concentración para efectos adversos
TEL	Límite efectos adversos
Temp	Temperatura
UPLC	Cromatografía de Líquidos de Ultra Eficiente
UNT	Unidades nefelométricas de turbidez
Zn	Zinc
ZnA	Zinc en agua
ZnP	Zinc en peces
ZnS	Zinc en sedimento

Resumen

La contaminación de cuerpos de agua por metales pesados y herbicidas es un problema que ha incrementado de manera desmedida. La presencia de los metales puede ser de manera natural o antropogénica y la de herbicidas llegan a través de escorrentías o aplicaciones directas. Los contaminantes se bioacumulan y biomagnifican ocasionando trastornos en el metabolismo de los organismos acuáticos así como en el ser humano. Conocer las concentraciones de contaminantes en los cuerpos de agua naturales proporciona información para evaluar si existe algún riesgo para la biota del lugar o para la salud de la población. Por ello, el objetivo del presente estudio fue determinar las concentraciones de metales pesados y herbicidas paraquat (PQ) y diquat (DQ) en muestras de agua, sedimento y peces de tres municipios de la Huasteca Hidalguense; para ello se colectaron muestras de agua, sedimento y peces *Xiphophorus birchmanni* en los años 2012 y 2013. Las muestras de agua fueron tratadas siguiendo la norma de la EPA-3015 (EPA, 2007a), las muestras de sedimento y peces se digestaron de acuerdo el método EPA 3051 (EPA, 1994). Las curvas de calibrado para cada elemento analizado se realizaron a partir de soluciones estándar unielementales de alta pureza, el análisis elemental se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varían modelo SpectrAA 880 de acuerdo a la metodología de la norma NMX-AA-051-SCFI-2001. Para la determinación de las concentraciones de los herbicidas PQ y DQ, se colectaron muestras de agua y sedimento en el año 2014, se desarrolló la metodología para plaguicidas altamente polares (QuPPE). La frecuencia de micronúcleos se realizó en células branquiales de peces *Xiphophorus birchmanni* los cuales fueron colectados en diciembre del año 2014. Se obtuvieron resultados de concentraciones de Al, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en las matrices de agua, sedimento y peces; los resultados indican que el Cr y Ni exceden los límites máximos permitidos para la protección de la vida acuática de acuerdo a los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua en México (SEDUE, 1989). En cuanto a los metales en sedimento el Cr, Ni, Pb y Zn rebasan el límite de establecido para la

aparición de efectos mínimos en la biota de Canadá. Las concentraciones de herbicidas PQ y DQ en muestras de agua fueron inferiores al límite de detección del equipo. La frecuencia de micronúcleos en células branquiales fue de 2 % para cada punto de muestreo.

En cuanto al análisis estadístico de componentes principales se obtuvo que los elementos Al, Zn, Ni y Cr en sedimento, cloruros, Cr y Ni en agua, Pb y Zn en peces, podrían tener el mismo origen antropogénico, es decir que las actividades que se realizan en los alrededores de los cuerpos de agua estudiados influyen en la calidad de los mismo. Los parámetros alcalinidad, conductividad eléctrica, sólidos disueltos y dureza son dependientes uno de otro.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, indican que es necesario tomar decisiones para preservar los cuerpos de agua en estudio.

Abstract

Pollution of water bodies by heavy metals and herbicides is a problem that has increased so excessively. The presence of metals may be natural or anthropogenic and by herbicides which come through runoff or direct applications. Pollutants bioaccumulate and biomagnify causing disorders in the metabolism of aquatic organisms, as well as in humans. Knowing the concentrations of pollutants in natural water bodies provides information to assess whether there is any risk to the biota of the place or population health. Therefore, the objective of this study was to determine the concentrations of heavy metals and paraquat (PQ) and diquat (DQ) herbicides in samples of water, sediment and fish of three municipalities of the Huasteca Hidalguense. For this purpose, samples of water, sediment and fish *Xiphophorus birchmanni* were collected in 2012 and 2013. Water samples were treated following the EPA-3015 (EPA, 2007a) standard, samples of sediment and fish were digested according to the EPA 3051 (EPA, 1994) method. Calibration curves for each analyzed element were made from uni-elemental standard solutions of high purity. The elemental analysis was performed in an atomic absorption spectrophotometer Varian model 880 SpectrAA according to the methodology of the NMX-AA-051- standard SCFI-2001. For the determination of the concentrations of the PQ and DQ herbicides, water and sediment samples were collected in 2014; the methodology for highly polar pesticides (QuPPE) was developed. The frequency of micronuclei was held in gill cells of *Xiphophorus birchmanni* fish which were collected in December 2014. Results of concentrations of Al, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the matrices of water, sediment and fish were obtained and fishes; the results indicate that the Cr and Ni exceed the maximum allowable limits for the protection of aquatic life according to the Ecological Water Quality Criteria in Mexico (SEDESOL, 1989). As for metals in sediment the Cr, Ni, Pb and Zn exceed the limit set for the appearance of minimal effects in the biota of Canada. The concentrations of PQ and DQ herbicides in water samples were

below the limit of detection equipment. The frequency of micronuclei in gill cells was 2% for each sampling point.

As for the statistical analysis of main components Al, Zn, Ni and Cr elements in sediment, chlorides, Cr and Ni in water, Pb and Zn in fish were obtained, they could have the same anthropogenic origin, that is, that the activities which were carried out around the studied water bodies influence the quality of the same. The alkalinity parameters, electric conductivity, dissolved solids and hardness are dependent on each other.

The results achieved in this study indicate that decisions must be made to preserve the water bodies under study.

1. Introducción

Los ecosistemas acuáticos son parte importante de procesos naturales que sustentan una amplia diversidad de vida, suministrando bienes y servicios importantes que soportan directa o indirectamente la existencia y el sustento humano. Una amenaza significativa y creciente para el ambiente, la salud humana, la seguridad energética y el abastecimiento mundial de alimentos, es la escasez de agua (UNEP, 2012). Los recursos hídricos epicontinentales de México se localizan en ríos (68.2 %), seguido por presas (17.8 %), acuíferos (11.7 %) y lagos y lagunas (2.3 %). Muchos de estos ecosistemas están física y biológicamente conectados por el flujo de agua y el movimiento de las especies que constituyen una pieza clave para el mantenimiento del ambiente acuático y el bienestar de las comunidades humanas (Carabias *et al.*, 2005).

Los ríos y arroyos del país constituyen una red hidrológica de 633 mil kilómetros de longitud, en la que destacan principalmente cincuenta ríos por los que fluye el 87 % del escurrimiento superficial y sus cuencas cubren el 65 % de la superficie territorial. Por la superficie que abarcan destacan las cuencas de los ríos Bravo y Balsas, mientras que por su longitud destacan los ríos Bravo y Grijalva-Usumacinta; dos tercios del escurrimiento superficial pertenece a siete ríos: Grijalva-Usumacinta, Papaloapan, Coatzacoalcos, Balsas, Pánuco, Santiago y Tonalá, a la vez sus cuencas representan el 22 % de la superficie de nuestro país (CONAGUA, 2011).

A los ecosistemas acuáticos entran aguas residuales, biomasa, cenizas, erosión del suelo, metales, nutrientes y toxinas, alterando procesos bioquímicos indispensables para la vida de los organismos acuáticos que dependen de la calidad del agua. Los principales parámetros que reflejan la función física y biológica del ambiente con el que tiene interacción son: temperatura, conductividad eléctrica, turbidez, pH y oxígeno disuelto; parámetros que pueden medirse fácilmente y por medio de éstos es posible clasificar los factores de estrés del medio acuático. Otros parámetros que determinan la calidad del agua son

sólidos disueltos totales, metales pesados, agentes patógenos y compuestos orgánicos que pueden ayudar a caracterizar la calidad del agua, además de determinar los posibles impactos en la vida acuática y en los seres humanos (Samboni Ruiz *et al.*, 2007; Peters *et al.*, 2009; Jiménez, 2002).

Los contaminantes que pueden impactar la calidad de los ecosistemas acuáticos son los metales pesados que llegan a través de fuentes naturales y antropogénicas (Ribeiro *et al.*, 2005), como descargas no tratadas, escorrentía de agua residual doméstica e industrial; así como los plaguicidas que son aplicados directamente por pulverización aérea, erosión, escorrentía de zonas agrícolas o mediante la descarga de efluentes de fábricas y agua residual (Turgut, 2003); éstos representan una amenaza debido a la toxicidad, persistencia, bioacumulación y biomagnificación en la cadena alimentaria (Papagiannis *et al.*, 2004).

Se han determinado y cuantificado concentraciones de metales pesados en diversas matrices, tales como agua, sedimento y peces; en donde los principales elementos determinados son: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb y Zn, (Karadede y Ünlü, 2000; Demirak *et al.*, 2006; Vicente-Martorell *et al.*, 2009; Akbulut y Akbulut, 2010; Memet, 2012); sin embargo, las concentraciones totales de metales no son suficientes para evaluar el impacto ambiental de los sedimentos contaminados, por ello es importante determinar la biodisponibilidad de los metales (Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1993; Filgueiras *et al.*, 2004; McAlister *et al.*, 2005; Bettiol *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2014; Suresh *et al.*, 2015). Además se ha determinado la presencia de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados considerándolos como los principales contaminantes en ambientes acuáticos (Wang *et al.*, 2003; Dai *et al.*, 2011; Feng *et al.*, 2011; Aiyesanmi y Idowu, 2012; Belenguer *et al.*, 2014; Teklu *et al.*, 2015; Yadav *et al.*, 2015).

Son diversas las actividades antropogénicas que contribuyen a la contaminación de diversos cuerpos de agua, de manera directa o indirecta; entre los que destacan las modificaciones de uso de suelo, aplicación de plaguicidas, descargas residuales no tratadas tanto industriales como domésticas, entre otros. Existen

estudios que indican la presencia de metales pesados o plaguicidas en diversos cuerpos de agua (Buenfil-Rojas y Flores-Cuevas, 2007; García-Nieto *et al.*, 2011; Hernández-Hernández, 2011; Maldonado-Enríquez *et al.*, 2015).

El estado de Hidalgo se encuentra comprendido en dos regiones hidrológicas, el 95 % de la superficie del territorio (19,883 km²) pertenece a la región hidrológica del Río Pánuco y el 5 % restante (1,117 km²) forma parte de la región Tuxpan-Nautla. La región hidrológica del Río Pánuco, corresponde a la vertiente del Golfo de México y es considerada una de las más importantes del país, tanto por su superficie (cuarto lugar nacional) como por el volumen de sus escurrimientos (quinto lugar) (CEAA, 2011). En el estado de Hidalgo, se han realizado algunos estudios para la evaluación de calidad de los cuerpos de agua, entre los que destacan los realizados por Lozada-Zarate *et al.*, (2006), Fernández-Bringas *et al.*, (2008) y Falcón-Ordaz *et al.*, (2013) en la laguna de Meztlán; Delgadillo López, (2012) y Aguilar-Martínez, (2007); en la laguna de Tecocomulco, Pérez Moreno, (2004) y Prieto García *et al.*, (2006) en pozos de Zimapán.

Actualmente no existen estudios en la zona de estudio, que indiquen el grado de contaminación por sustancias o elementos tóxicos que pudieran estar presentes en los cuerpos de agua, así mismo es importante mencionar que diariamente son extraídos peces y agua para consumo humano; es por ello, que en el presente trabajo se evalúa la presencia de los herbicidas paraquat y diquat además de metales pesados (Al, Cd, Cr, Mn, Ni, Zn) en los cuerpos de agua superficial de los ríos Malilla, Calnali, San Pedro y Tehuetlán, los cuales forman parte de la subcuenca del Río Moctezuma, en matrices de agua, sedimento y peces de la especie *Xiphophorus birchmanni*.

2. Marco teórico

La condición física de un cuerpo de agua influye directamente en los procesos bioquímicos y biológicos que se producen en la misma, interfiriendo directamente en la vida acuática por las propiedades físicas y químicas de la masa de agua en la que viven. La temperatura, transparencia y turbiedad son propiedades físicas principales que afectan la vida acuática (Manahan, 2007). El principal fenómeno natural que contribuye a la presencia de diversos compuestos en el agua es el proceso de meteorización, los iones y compuestos formados de los minerales que se filtran y se desplazan en los ríos, lagos y aguas subterráneas (Ibanez *et al.*, 2007). La contaminación del agua por metales pesados es un factor importante tanto en el ciclo geoquímico de elementos traza, como en salud ambiental. La mayoría de los metales, no permanecen en formas solubles en agua por un largo periodo, están presentes principalmente como coloides suspendidos o están fijados a sustancias orgánicas y minerales. En sedimento, las concentraciones de metales y/o plancton son indicadores de la contaminación en agua, debido a que se absorben rápidamente, por arcilla o compuestos orgánicos y se depositan en los sedimentos o son atrapados por los tejidos del plancton y de la raíz de las plantas acuáticas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

2.1. Definición de metales pesados

Una de las definiciones más comunes de “metal pesado” cuando la densidad es superior a 5 g cm^{-3} (gravedad específica >5) (Csuros, 2002). Los elementos considerados como metales pesados son cadmio, plomo, mercurio, arsénico (As es un metaloide, pero por su peso específico se clasifica como metal pesado), antimonio, bismuto, cerio, cromo, cobalto, cobre, estaño, galio, oro, hierro, manganeso, níquel, platino, plata, telurio, talio, estaño, uranio, vanadio y zinc. Los primeros cuatro elementos son los principales metales pesados que representan una amenaza asociada a la exposición para la salud humana (Fernández-Luqueño *et al.*, 2013). Los metales de mayor importancia en el agua, son clasificados como prioritarios y no prioritarios de acuerdo con la USEPA (2012) tabla 1.

Tabla 1. Metales de mayor interés en el agua

Metales no prioritarios, pero de interés en el agua		Metales prioritarios	
Nombre	Densidad (g cm ⁻³)	Nombre	Densidad (g cm ⁻³)
Aluminio	2.70	Antimonio	6.62
Bario	3.50	Arsénico	5.53
Calcio	1.55	Cadmio	8.64
Fierro	7.86	Cromo	6.93
Manganeso	7.30	Cobre	8.89
Magnesio	1.74	Mercurio	13.60
Potasio	0.86	Níquel	8.80
Sodio	0.97	Plomo	11.40
Vanadio	6.10	Selenio	4.82
		Talio	16.60
		Zinc	7.14

2.1.1. Aluminio (Al).

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, presentándose principalmente como minerales de silicato de aluminio, forma parte de minerales, rocas y arcilla, por ello, su presencia en el agua es frecuente ya sea como sal soluble, coloide o en compuestos insolubles. El aluminio es utilizado como sal de aluminio para el tratamiento en el proceso de floculación-coagulación. El agua potabilizada no debe contener más de 0.05 mg L⁻¹ de Al, niveles superiores provocan precipitación de coloides, tanto en tanques de almacenamiento como en las tuberías de distribución y, por ende, su taponamiento (Jiménez, 2002). La guía para la calidad de agua potable de la OMS, (2011) y los límites permisibles para agua potable en la NOM-127-SSA1-1994, (2000) es de 0.2 mg L⁻¹, mismo que fue establecido con fines estéticos.

2.1.2. Cadmio (Cd).

El Cd es un metal de color plateado, brillante y dúctil, químicamente se asemeja al zinc, ambos metales se encuentran en el agua en el estado de oxidación 2+. El cadmio puede reemplazar al zinc en algunas enzimas, alterando la estereoestructura de la enzima y dañando su actividad catalizadora (Manahan, 2007), es utilizado principalmente en la galvanoplastia, pigmentos de pintura, plásticos, baterías, revestimientos (Wang *et al.*, 2009). El cadmio en el agua puede provenir de

descargas industriales y de desechos mineros. Los efectos del envenenamiento agudo con cadmio en humanos, son muy severos. Entre ellos destacan la tensión arterial alta, daños en el riñón, destrucción de tejido testicular y destrucción de glóbulos rojos. Para peces a partir de $37 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd es tóxico y para el ser humano a partir de 1 mg L^{-1} es peligroso, por lo que se ha establecido 0.003 mg L^{-1} , como valor guía para el consumo humano en agua (OMS, 2011), en los límites permisibles establecidos para agua potable de la NOM-127-SSA1-1994, (2000), el límite máximo permisible es de 0.005 mg L^{-1} .

2.1.3. Cobre (Cu).

El cobre provoca problemas de corrosión en el hierro y acero galvanizado, en concentraciones mayores a 1 mg L^{-1} tiñe textiles y accesorios de plomo. Las fuentes de abastecimiento contienen cobre debido a que es adicionado a los tanques de almacenamiento para evitar el crecimiento biológico y la acción oxidante del manganeso. La toxicidad de este metal varía según su especie presente y la química del agua. La concentración de cobre en el agua es por lo general baja, pero la existencia de tuberías de este elemento pueden aumentarla varios mg L^{-1} tras un periodo de retención prolongado (Jiménez, 2002). El valor de cobre en la guía de calidad para agua es de 2 mg L^{-1} (NOM-127-SSA1-1994; OMS 2011).

2.1.4. Cromo (Cr).

El cromo está ampliamente distribuido en la corteza terrestre con valencias de 2+ a 6+. En general, los alimentos son la fuente de ingesta de este elemento, las principales fuentes de cromo en el agua es la industria de cromado (trióxido de cromo), el empleo de conexiones cromadas en circuitos de enfriamiento de agua y acondicionamiento de aire, agua de torres de enfriamiento a las que se añade cromo para evitar la corrosión y catalizadores de síntesis orgánica y fotografía. La toxicidad del cromo está en función de su estado de oxidación: el cromo trivalente rara vez se presenta en agua potable, en el agua clorada o aireada es el cromo VI la forma predominante. El cromo VI se absorbe más fácilmente a través del tracto gastrointestinal que el cromo (III) y puede atravesar las membranas celulares. De

acuerdo con el valor establecido en la guía de calidad para agua potable es de 0.05 mg L⁻¹ para cromo total (NOM-127-SSA1-1994).

2.1.5. Manganeso (Mn).

El manganeso es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y, por lo general, se presenta junto con el hierro, las concentraciones de Mn disuelto en aguas subterráneas y superficiales pobres de oxígeno pueden llegar a ser concentraciones elevadas. En presencia de oxígeno, el Mn forma sólidos insolubles que provocan la aparición de depósitos no deseables y causan variantes de color en los sistemas de distribución. El manganeso se asocia con cloruros, nitratos y sulfatos, cuando se encuentra en forma oxidada imparte un color café-púrpura al agua y a los textiles. Este elemento es un oligoelemento indispensable del que se necesitan diariamente de 30 a 50 µg L⁻¹. El valor de Mn en la guía de calidad para agua potable es de 0.5 mg L⁻¹ (OMS, 2011) y de 0.15 mg L⁻¹ en la NOM-127-SSA1-1994, (2000).

2.1.6. Níquel (Ni).

El níquel es empleado en electroplatinado, instrumentos dentales, elaboración de cerámica y vidrio de color, la hidrogenación catalítica de aceites y grasas, en reacciones químicas y como intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos para la elaboración de plásticos. También se utiliza para la elaboración de amalgamas con cobre, manganeso, zinc, cromo, fierro, molibdeno y para la producción de acero inoxidable. Los compuestos de níquel pueden provocar reacciones alérgicas mediante exposiciones dérmicas y orales. El níquel ingerido como sales solubles (ión Ni²⁺) causa náusea, vómito y diarrea. El valor propuesto para Ni en la guía de calidad para agua potable es de 0.07 mg L⁻¹ (OMS, 2011).

2.1.7. Plomo (Pb).

El plomo es el elemento metálico más común, los isotopos estables más abundantes en la naturaleza son ²⁰⁸Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁴Pb, es un metal suave y presenta un punto de fusión de 327 °C. El plomo es usado para soldadura, aleaciones,

revestimiento de cables, pigmentos, inhibidores de corrosión, municiones, esmaltes y estabilizadores de plástico (WHO, 2011b). Con respecto al agua potable, las tuberías y soldaduras de los sistemas de distribución están constituidas por compuestos de plomo y como resultado de cambios en diversos factores, como pH, dureza y tiempo de retención en los contenedores, se obtiene la disolución de plomo en el agua (Wang *et al.*, 2009). El plomo inorgánico que proviene de varias fuentes industriales y mineras existe en el agua en el estado de oxidación 2+. La gasolina con plomo fue una importante fuente atmosférica y terrestre de este metal, además la caliza portadora de plomo y la galena (PbS) contribuyen de manera significativa a los sistemas de aguas naturales (Jiménez, 2002; Manahan, 2007). El Pb puede ser absorbido por el cuerpo a través de la inhalación, ingestión, contacto dérmico (principalmente como resultado del contacto ocupacional), o transferencia placentaria (Wang *et al.*, 2009). El envenenamiento agudo con plomo en los humanos causa una disfunción severa en riñones, sistema reproductor, hígado, cerebro, sistema nervioso central y sistema hematopoyético, dando como resultado enfermedades o incluso la muerte. El valor en la guía de calidad para agua potable es de 0.01 mg L⁻¹ (WHO, 2011a). En México la NOM-127-SSA1-1994, (2000) establece un límite de 0.025 mg L⁻¹ para abastecimiento de agua para uso y consumo humano.

2.1.8. Zinc (Zn).

El zinc entra al agua de consumo por deterioro de tuberías de fierro galvanizado y por la pérdida de zinc a partir del latón, además, plomo y cadmio como parte de las impurezas de la materia prima. El cloruro de zinc se usa para preservar la madera, en la refinación del aceite, en el cemento dental, en síntesis químicas, en la manufactura de pergamino, carbón activado, desodorantes, desinfectantes, tintes y soluciones para embalsamar. Aunque es un elemento esencial que proviene principalmente de los alimentos, requerido entre 4-10 mg L⁻¹, según edad y sexo (Jiménez, 2002), el límite permisible en agua potables de 5 mg L⁻¹ (NOM-127-SSA1-1994, 2000).

2.2. Fuentes y efectos de los metales pesados

Los metales pesados proceden de diversas fuentes naturales como la deposición atmosférica, erosión geológica (WHO, 2011a; Weber *et al.*, 2013) y fuentes antropogénicas siendo las principales actividades de minería, fundición, refinado, actividades agrícolas, vertido de agua residual de determinadas industrias siderometalúrgicas, tratamiento de superficies, curtidos, etc. (Bradl, 2005; WHO, 2011a). Las fuentes principales de algunos metales y elementos semimetálicos y los efectos tóxicos más significativos se indican en la tabla 2 (Manahan, 2007).

Tabla 2. Fuentes y efectos de metales presentes en agua.

Elemento	Origen	Efecto tóxico
Cadmio (Cd)	Carbón, minería, tratamiento de metales	Afecciones renales, cardiovasculares, hipertensión, reemplaza bioquímicamente al Zn
Cobre (Cu)	Recubrimiento de metales, minería, corrosión	Elemento traza esencial, tóxico en algas y plantas. no muy tóxico en animales; sistema digestivo
Cromo (Cr)	Recubrimiento de metales, industria textil y de curtido	Esencial como Cr (III), tóxico como Cr (VI) daña al sistema digestivo, riñón e hígado, posible cancerígeno
Manganeso (Mn)	Minería, aleaciones, lixiviado rocas y suelos, industria química	No muy tóxico. En altas concentraciones daños al sistema nervioso, neumonía.
Níquel (Ni)	Recubrimientos de metales, aleaciones, baterías, catalizadores, pigmentos	Cancerígeno en altas dosis, dermatitis, náuseas
Plomo (Pb)	Minería, carburantes, pinturas, corrosión	Muy tóxico en niños y mujeres embarazadas. Daños al sistema nervioso, riñón.
Zinc (Zn)	Recubrimientos de metales, aleaciones, pigmentos, pinturas, catalizador	Elemento esencial, fitotóxico a altas concentraciones

Es importante, desde el punto de vista de la toxicidad como de las posibilidades de tratamiento, la forma en que se encuentran las especies metálicas en el agua. Esto es la forma física (solución, dispersión coloidal o suspensión), y la forma química (estado de oxidación, ion metálico, ion complejo, etc.). En la figura 1, se representan los procesos en que están implicados los metales en el agua y el origen de las diferentes formas en las que se pueden encontrar (Barrenetxea, 2004).

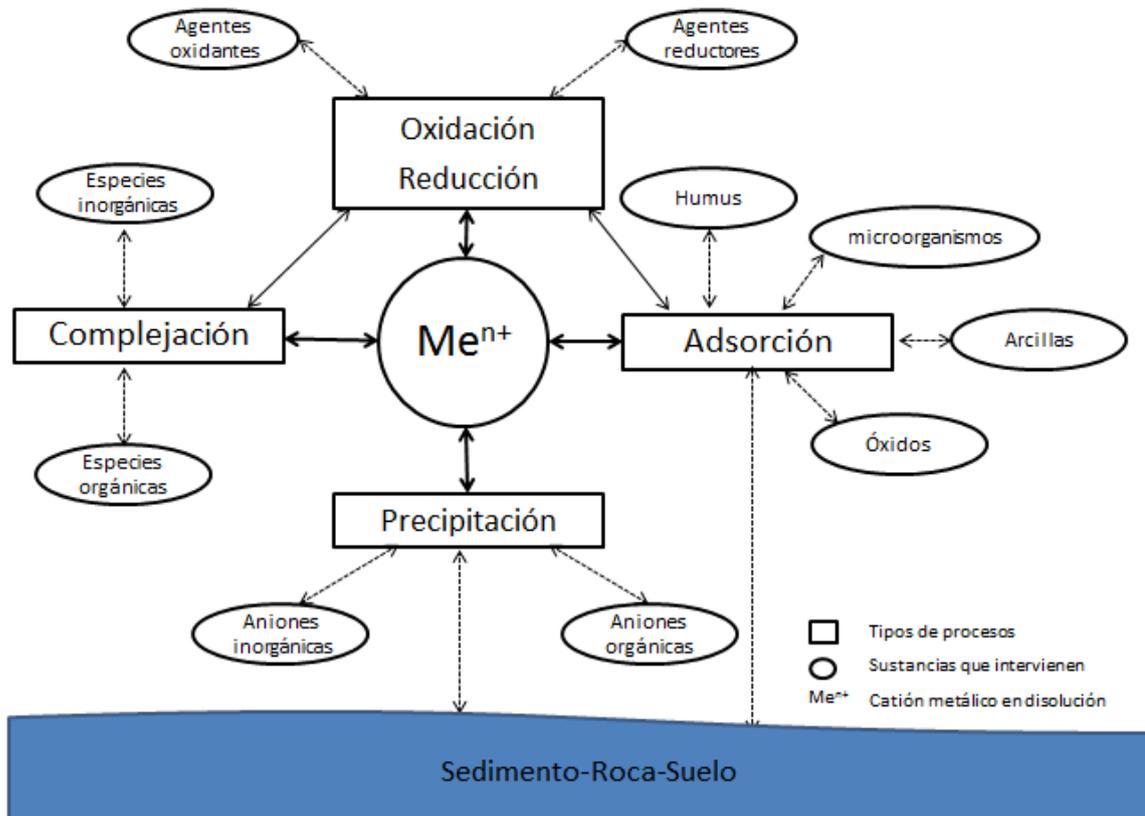


Figura 1. Procesos principales en los que intervienen los cationes en el agua.

En relación a los efectos, es importante destacar las diferentes interacciones que pueden producirse en la toxicidad de mezclas de metales en un mismo sistema contaminante. En la tabla 3 se muestran algunas mezclas e interacciones entre los metales (Barrenetxea, 2004).

Tabla 3. Interacciones entre los metales pesados.

Mezcla de metales	Interacción
Cadmio-Níquel	Antagonismo
Cadmio-Zinc	Sinergia
Cobalto-Níquel	Aditiva

Los tipos y fuentes de contaminantes antropogénicos derivan de actividades industriales, prácticas agrícolas, actividades relacionadas con el transporte y combustión, así como la explotación de recursos, liberando desechos vertidos en cuerpos de agua o suelo (Ibanez *et al.*, 2007; Aly *et al.*, 2013).

2.3. Metales pesados en el ambiente

La contaminación del suelo, agua y atmósfera por metales pesados representan un problema ambiental creciente que afecta la calidad de los alimentos y la salud humana. Debido a su elevada actividad metabólica, los microorganismos son vectores importantes en la introducción de los metales pesados a la cadena alimenticia como consecuencia de su absorción por los alimentos (Jamali *et al.*, 2009; Shaapera *et al.*, 2013). Esto ha creado un problema global importante debido a que no son biodegradables y se pueden bioacumular en los tejidos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos dentro de la cadena alimenticia (Fernández-Luqueño *et al.*, 2013). Los metales pesados pueden alterar actividades fisiológicas y parámetros bioquímicos tanto en tejidos como en sangre (Atli y Canli, 2003; Basha y Rani, 2003).

Los metales pesados y los herbicidas son algunos de los compuestos tóxicos que más frecuentemente son encontrados en cuerpos de agua, derivados del incremento de actividades como la industria y la agricultura (Chèvre *et al.*, 2006; Nguyen-Ngoc *et al.*, 2009; Yi y Zhang, 2012); así como el incremento de tecnología y población (Tabari, 2010); por ello, la calidad del agua es tan importante como su cantidad, la mayor parte del agua utilizada regresa a sus cauces originales, aunque su calidad este degradada, la tabla 4 muestra los usos del agua y algunos efectos en la calidad de la misma (Spiro y Stigliani, 2003).

Tabla 4. Efectos de la calidad del agua en función del uso.

Usos del agua	Efecto sobre la calidad del agua
Doméstico/Industrial	Disminución de oxígeno disuelto
Industria/minería	Disminución de oxígeno disuelto; contaminación con metales y compuestos orgánicos; drenaje ácido de minas
Termoeléctrico	Incremento de la temperatura del agua
Irrigación/residuos animales	Salinización del agua superficial y agua subterránea, disminución del oxígeno disuelto

2.3.1. Metales pesados en agua

La calidad del agua se considera el factor principal que controla el medio acuático. Los productos químicos inorgánicos y orgánicos son factores importante que representa serias amenazas para la supervivencia de los organismos vivos (Saeed y Shaker, 2008). La mayoría de las regulaciones ambientales han establecido límites para las concentraciones totales de metales pesados en agua, de manera que no superen criterios de calidad para la protección del ambiente. Sin embargo, se ha reconocido ampliamente que a largo plazo el incumplimiento en la calidad del agua tiene mayor relevancia (Filgueiras *et al.*, 2004). Los metales pesados en agua de fuentes naturales provienen de la meteorización de minerales, fuentes antropogénicas como efluentes industriales además de fuentes no puntuales como precipitación atmosférica (Klavinš *et al.*, 2000; Demirak *et al.*, 2006).

2.3.2. Metales pesados en sedimento

Los sedimentos se han convertido un medio de transporte de la mayoría de los metales y algunos otros elementos, los cuales, a través de reacciones biológicas y químicas pueden ser suspendidos en la columna de agua (Arain *et al.*, 2008). Los sedimentos tienen una alta capacidad de almacenamiento de contaminantes, menos del 1 % de estos se disuelve en agua mientras que más del 99 % se almacena en los sedimentos (Filgueiras *et al.*, 2004).

2.3.2.1. Biodisponibilidad de metales

La determinación de las concentraciones totales de metales en sedimentos no es suficiente para predecir la capacidad de movilización de estos elementos. El comportamiento ambiental de los metales traza depende críticamente de su forma química, lo que influye en la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad para los organismos (Alonso Castillo *et al.*, 2013). A pesar de las limitaciones en los procedimientos de extracción secuencial, especialmente de que los reactivos no sean selectivos y de que los iones metálicos puedan ser re-adsorbidos en las diferentes fases de los sedimentos, está sigue siendo una técnica de suma importancia ambiental (Hursthouse, 2001).

Las comparaciones de las concentraciones de la especiación química con valores de las directrices de calidad de sedimentos pueden proporcionar esquemas preliminares del riesgo de contaminación por metales en los sedimentos superficiales (Chapman y Mann, 1999; MacDonald *et al.*, 2000). Los principales usos de las guías de calidad de sedimentos (SQGs) para protección de la vida acuática, propuestos por Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2001) y National Oceanic and Atmospheric (NOAA, 2008) son proteger la biota acuática de los efectos nocivos asociados con contaminantes adheridos a sedimentos, para clasificar y dar prioridad a las áreas contaminadas o productos químicos de interés para una mejor investigación (Farkas *et al.*, 2007). Entre las diversas guías de calidad de los sedimentos desarrolladas durante la última década, se ha incrementado la importancia de la concentración basada en el efecto umbral (TEC) y la concentración de efecto probable (PEC). Las capacidades predictivas de las directrices son particularmente eficaces para los metales pesados prioritarios (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) (MacDonald *et al.*, 2004; NOAA, 2008).

2.3.3. Metales pesados en organismos vivos

Los organismos vivos requieren de cantidades pequeñas de metales pesados tales como el hierro, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno y zinc, pero en altas concentraciones pueden ocasionar toxicidad aguda o crónica (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). La mayoría de estudios sobre contaminación por metales pesados se centran en sedimentos y/o agua, como medio para evaluar la contaminación en ambientes acuáticos, aunque el impacto en la biota es de gran relevancia debido a la capacidad de acumularse en la cadena alimentaria y su concentración puede incrementarse hasta volverse tóxica para los organismos (Aly *et al.*, 2013).

2.4. Contaminación por plaguicidas

En el proceso para incrementar la productividad en los cultivos, se aumentó el uso de fertilizantes, plaguicidas, herbicidas lo que propició la aparición de afectaciones al suelo, a la producción agrícola y al ambiente, de todos los plaguicidas desarrollados

(insecticidas, herbicidas, fungicidas y nematocidas), en muchos de ellos se han reconocido sus efectos letales en el ambiente (Kumar, 2004).

El término “plaguicida” es una palabra compuesta que comprende todos los productos químicos utilizados para destruir las plagas o controlarlas (FAO, 1997). Desde los años cuarenta, el uso de plaguicidas ha incrementado de una manera continua, llegando a cinco millones de toneladas en 1995 a escala mundial. Se observa una tendencia de reducción en el uso de los mismos en los países desarrollados, no obstante éstos se siguen aplicando en forma intensiva en los países tropicales, se ha determinado que 0.1 por ciento de la cantidad aplicada llega a la plaga (Torres y Capote, 2004).

2.4.1. Factores que influyen en la toxicidad de los plaguicidas en los sistemas acuáticos

Los efectos ecológicos de los plaguicidas en el agua están determinados por los siguientes criterios (FAO, 1997):

- a) Toxicidad: se expresa en forma de DL_{50} (“Dosis letal”), cuanto más baja es la DL_{50} , mayor es la toxicidad. Las directrices sobre los alimentos y el agua potable se determinan utilizando una evaluación basada en el riesgo. Riesgo = exposición x toxicidad. La respuesta tóxica (efecto) puede ser aguda (muerte) o crónica (efecto que quizá no provoque la muerte durante el periodo de prueba pero en el organismo sometido cause efectos observables, como cáncer y tumores, deficiencias reproductivas, inhibición del crecimiento, efectos teratogénicos, etc.).
- b) Persistencia: Medida en términos de vida-media (tiempo necesario para que la concentración ambiental disminuya un 50 %), la persistencia está determinada por procesos bióticos como la biodegradación y el metabolismo; los procesos abióticos son la hidrólisis, fotólisis y oxidación.
- c) Productos degradados: El proceso de degradación puede llevar a la formación de “productos degradados, cuya toxicidad puede ser mayor, igual o menor que la del compuesto original.

d) Destino (ambiental): materia sólida (material mineral y carbono orgánico en partículas), líquido (solubilidad en aguas superficiales y aguas del suelo), forma gaseosa (volatilización) y biota. Este comportamiento recibe con frecuencia del nombre de "compartimentación" y comprende, respectivamente, la determinación de los siguientes aspectos: coeficiente de absorción del suelo (K_{OC}); solubilidad; Constante de Henry (H), y el coeficiente de partición n-octanol/agua (K_W). Estos parámetros son bien conocidos en el caso de los plaguicidas y se utilizan para prever su evolución ambiental.

2.4.2. Efectos de los plaguicidas en la salud humana

Los efectos de los plaguicidas en la salud humana son provocados por: contacto a través de la piel (manipulación de productos plaguicidas), inhalación (respiración de polvo o pulverizaciones) o ingestión (contaminantes en los alimentos o agua). Los trabajadores agrícolas están sometidos a riesgos especiales asociados a la inhalación y contacto a través de la piel. La mayoría de la población es por medio de la ingestión de alimentos contaminados.

La degradación de la calidad del agua por la escorrentía de plaguicidas tiene dos efectos principalmente en la salud humana. El primero es el consumo directo de agua contaminada con plaguicidas. El segundo es el consumo de peces y mariscos contaminados por plaguicidas (FAO, 1997).

2.4.3. Efectos ecológicos de los plaguicidas

Las distintas categorías de plaguicidas tienen diferentes tipos de repercusiones en los organismos vivos, el principal medio de daños ecológicos es el agua contaminada por escorrentía de los plaguicidas, los mecanismos más importantes son la bioconcentración y la bioampliación, la bioconcentración es el movimiento de un producto químico desde el medio circundante hasta el interior de un organismo, en tanto que la bioampliación es la concentración creciente de un producto químico a medida que la energía alimentaria se transforma dentro de la cadena trófica.

Los efectos ecológicos de los plaguicidas varían según el organismo sometido a investigación y el tipo de plaguicida, muchos son crónicos que tienen consecuencia

en toda la cadena trófica, los posibles efectos son: muerte del organismo, cáncer, tumores y lesiones en peces y animales, inhibición reproductiva, supresión del sistema inmunitario, perturbación del sistema endocrino, daños celulares, efectos teratogénicos (deformidades físicas), problemas de salud en los peces, efectos intergeneracionales y otros efectos fisiológicos (FAO, 1997).

2.4.4. Factores naturales que provocan la degradación de los plaguicidas

Además de las reacciones químicas y fotoquímicas, hay dos mecanismos biológicos principales:

- a) Procesos microbiológicos que se desarrollan en suelos y agua
- b) Metabolismo de los plaguicidas ingeridos por organismos como parte del suministro alimentario

Ambos procesos reducen la toxicidad de los plaguicidas, sin embargo, el proceso metabólico causa efectos negativos, la energía utilizada para metabolizar los plaguicidas no puede utilizarse para otras funciones corporales, lo que puede limitar el crecimiento y reproducción del organismo.

La afinidad de un producto orgánico hacia las partículas se describe en función de partición octanol-agua (K_w), coeficiente que puede prever el destino ambiental, los productos con valores bajos de K_w son fácilmente solubles, mientras que los que tienen valores altos se califican como “hidrofóbicos” y suelen estar asociados con partículas $<63 \mu\text{m}$. Algunos de los plaguicidas asociados con sedimentos en suspensión son: Aldrina, Atrazina, Coldrán, DDT, Dieldrina, Endrina, Endosulfán, Heptacloro, Lindano, Mirex, Toxafeno, Trifluralina, 2,4-D, en el organismo de los animales, el metabolismo del producto químico se transforma en una forma menos tóxica y o bien se elimina mediante excreciones o se almacena en el organismo y pueden verse afectados en este proceso diferentes órganos o enzimas (FAO, 1997).

2.5. Herbicidas

En países industrializados los herbicidas se aplican sobre el 85-100 % de los cultivos principales. Las sales inorgánicas, como sulfato de cobre, se usaron para control de

malezas de hoja ancha en cereales hacia fines del siglo XIX, pero el primer herbicida orgánico fue DNOC (dinitroortocresol), que se introdujo hasta 1932 (Labrada *et al.*, 1996). Los herbicidas destruyen las malezas interfiriendo los procesos bioquímicos, como la fotosíntesis, que tiene lugar en el sistema vivo de la planta (Figura 2).

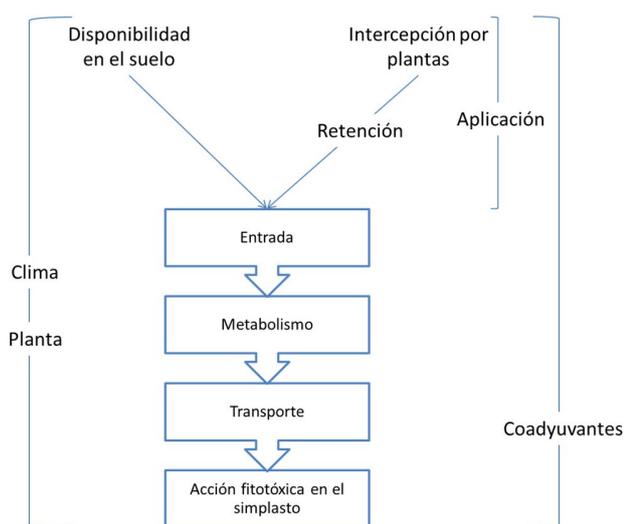


Figura 2. Etapas en la actividad herbicida.

La principal barrera para la absorción de los herbicidas es la cutícula que cubre todas las superficies aéreas y minimiza las pérdidas de agua de la planta. La capa externa consiste en cera cuticular con extrusiones de cera epicuticular que varía en forma con la edad de la hoja y con la especie. La mayoría de los grupos de herbicidas afecta, la fotosíntesis o la división celular y el crecimiento, pero algunos herbicidas parecen afectar más de un punto. Alrededor del 35 % de todos los herbicidas disponibles comercialmente interfieren con la fotosíntesis, que es el proceso involucrado en la conversión de energía luminosa a química, para así producir la liberación de oxígeno y la transformación del CO₂ en azúcares, otros herbicidas imitan al ácido indolacético (ALA, necesario para un crecimiento ordenado).

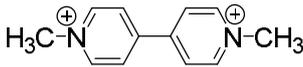
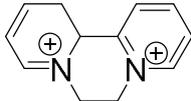
2.5.1. Herbicidas paraquat y diquat

Los herbicidas de amonio cuaternarios (QUATs) son herbicidas de contacto no selectivos, ampliamente utilizados en la emergencia de malezas para proteger diversos cultivos (Pateiro-Moure *et al.*, 2013). Los herbicidas bipiridilos se describen

como inhibidores de la fotosíntesis o disruptores de membrana celular, representan una amplia variedad de clases químicas que les permite actuar en un gran número de sitios de la función metabólica y la transferencia de energía en las células vegetales (Duke, 1990). Las propiedades del Paraquat como herbicida fueron descubiertas en 1957 y desde 1962 fue comercializado en más de 130 países etiquetado como herbicida de contacto altamente efectivo (Pateiro-Moure *et al.*, 2008), fue registrado en Estados Unidos en 1964 es de uso restringido debido a la alta toxicidad aguda para animales y personas (USEPA, 1997). El Paraquat se utiliza antes de la siembra o de pre y post-emergencia en verduras, cereales, algodón, pastos, caña de azúcar, papas y zonas de plantación de árboles y como desecante para la cosecha del tomate (Eubank *et al.*, 2012). Los herbicidas bipyridilos Paraquat y Diquat son absorbidos por las plantas rápidamente, lo que provoca la desecación del follaje (Pateiro-Moure *et al.*, 2008).

Los datos de identificación de herbicidas cuaternarios se muestran en la tabla 5 (Ibáñez *et al.*, 1996; Pateiro-Moure *et al.*, 2008; EFSA, 2013).

Tabla 5. Datos de Identificación

Nombre Común	Nombre químico	Peso molecular	Solubilidad en H ₂ O 20 °C (g/L)	Compuesto nitrogenado cuaternario	Estructura
Paraquat	1,1'-Dimetil-4,4'-bipiridilo	186.3	620	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	
Diquat	1,1'-etileno-2'2'-bipirilo	184.2	677	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	

El paraquat es un compuesto cuaternario de amonio, especie catiónica en solución acuosa, biológicamente activo cuando se aplica al follaje de la planta (Ibáñez *et al.*, 1996); este producto puede ser absorbido en el suelo o transportado al medio acuático por escorrentía o lixiviación, muestra alta solubilidad y baja volatilidad (Ibáñez *et al.*, 1996), es por ello que puede ser determinado por cromatografía líquida de emparejamiento de iones (LC-IP), electroforesis capilar (CE) con diversos detectores y espectrometría de masas (MS). El método de HPLC-MS/MS de alto

rendimiento, es sensible y selectivo para la cuantificación de paraquat en agua ambiental (Ibáñez *et al.*, 1996; Leo Jinyuan Wang, 2012). El paraquat no se encuentra regulado pero para el diquat se consideran $20 \mu\text{g L}^{-1}$ como límite para el agua de consumo.

2.6. Biomonitorio ambiental

El monitoreo ambiental desempeña un papel importante para proporcionar los conocimientos científicos en la evaluación de la salud y sostenibilidad de los ecosistemas (Copat *et al.*, 2013), los estudios de campo de efectos adversos tempranos causados por los contaminantes medidos directamente en los organismos en su ambiente natural, representan una de las áreas en programas de monitoreo ambiental (Fossi, 1998); el monitoreo ambiental para análisis químicos directos en agua y sedimentos está limitada por la disponibilidad de los métodos de detección y por la incapacidad de predecir la toxicidad de mezclas complejas (Bolognesi y Hayashi, 2011). Diversos contaminantes presentes en aguas superficiales no sólo ponen en riesgo la supervivencia y la fisiología de los organismos (Handy, 1994), sino también inducen alteraciones genéticas (Fabacher *et al.*, 1991), que pueden dar lugar a mutaciones (Maccubbin *et al.*, 1991) y/o a carcinogénesis (Folmar *et al.*, 1993); los efectos de mutaciones pueden ser silenciosas, ya sea a lo largo de varias generaciones o tener un impacto significativo en un gen determinante de una población (Russo *et al.*, 2004).

Actualmente el biomonitorio de rutina entorno al medio acuático, implica una serie de biomarcadores con diversas estrategias con la finalidad de evaluar el nivel de estrés inducido por contaminantes (Viarengo *et al.*, 2007). Los efectos genotóxicos son los principales biomarcadores en la evaluación de la toxicidad relacionada con la contaminación (Hughes y Hebert, 1991), éstos incluyen la presencia de aductos de ADN, aberraciones cromosómicas, roturas de la cadena de ADN y medición de micronúcleos y otras frecuencias de anomalías nucleares (Bombail *et al.*, 2001). El desarrollo de nuevas técnicas y ensayos para la detección de genotoxicidad en agua dulce y de mar, han sido objeto de diversos biomonitorios ambientales (Al-Sabti, 1986; Bombail *et al.*, 2001; Russo *et al.*, 2004; Tigano *et al.*, 2009).

El ensayo de micronúcleos (MN), debido a su simplicidad, es una de las técnicas ampliamente aplicadas para estimar daño citogenético inducido por agentes químicos o físicos (Udroiu, 2006). Este ensayo va dirigido a las células en interface de cualquier población de células en proliferación independientemente de su cariotipo (Russo *et al.*, 2004; Bolognesi y Hayashi, 2011). Los MN son cromosomas completos o parciales que no han sido incorporados en el núcleo hijo durante la mitosis. El primer caso (la pérdida del cromosoma) es debido a un evento aneugénico relacionado con el aparato del huso, mientras que el segundo se lleva a cabo después de la rotura de cromosomas (Udroiu, 2006). Estas inclusiones pueden verse en cualquier tipo de célula, tanto somática como germinal. El ensayo de MN, originalmente desarrollado con especies de mamíferos (Heddle *et al.*, 1983), es hoy ampliamente aplicado en peces y otros organismos acuáticos; el uso de peces es relevante como bioindicadores ambientales debido a su papel en la cadena trófica (Al-Sabti *et al.*, 1994). Este ensayo puede realizarse en células de diferentes tejidos, tales como el epitelio branquial (Çavaş y Ergene-Gözükara, 2005), hígado (Pietrapiana *et al.*, 2002), riñón (Baršienė *et al.*, 2006) y de sangre periférica (Bombail *et al.*, 2001; Hoshina *et al.*, 2008).

3. Justificación

La huasteca hidalguense enfrenta problemáticas socioambientales asociadas a la reducción de cantidad y calidad de recursos naturales. La escasez de agua en una región con gran precipitación pluvial y diversos cuerpos de agua es uno de los problemas que indican prácticas no sustentables en el acceso y manejo de los recursos naturales (IMTA, 2007). La falta de cobertura de servicios como el alcantarillado conduce a la descarga directa sin tratamiento de desechos domésticos a cuerpos de agua que ponen en peligro el equilibrio ecológico y la seguridad hídrica de la región. En los municipios de Huazalingo, Calnali y Molango solo el 29 %, 47.7 % y 49.9 %, cuentan con el servicio de alcantarillado y el 63.6 %, 66.3 % y 63.4 % tienen acceso al agua entubada, respectivamente (INEGI, 2010). Aunque se tengan servicios de drenaje no significa que se resuelva el problema de contaminación de los recursos de agua, ya que muchas veces las descargas en los ríos no reciben ningún tipo de tratamiento y aguas abajo son utilizadas por la población generando problemas sanitarios (IMTA, 2007).

Los peces del género *Xiphophorus* son miembros de la familia Poeciliidae se distribuyen a lo largo de la cuenca del Río Pánuco en el noreste de México. El *Xiphophorus birchmanni* se encuentra principalmente entre los Ríos San Pedro, Río Claro, Río los Hules y entre el sistema del Río Calabozo (Rauchenberger *et al.*, 1990). Diversos animales acuáticos seleccionan a su pareja o reconocen a su especie a través de señales químicas, Fisher *et al.*, (2006) menciona que si se interrumpe esta comunicación se podría tener efectos drásticos en su reproducción y evolución, ya que el comportamiento sexual es el proceso central en la especiación, hibridación, conflictos sexuales y la selección sexual (Rosenthal y García de León, 2006); estos cambios bioquímicos pueden ser inducidos por el estrés de contaminantes, que dan lugar a alteraciones metabólicas, la inhibición de las enzimas importantes, puede provocar retraso del crecimiento, reducción de la fecundidad y la longevidad del organismo (Rosenthal *et al.*, 2011).

Todo ello indica que es necesario evaluar y estudiar las concentraciones de contaminantes presentes en la zona de estudio, ello permitirá tomar decisiones sobre el manejo del recurso agua y conocer si existe un riesgo para la biota del lugar y para la población en general.

4. Objetivos

Objetivo General

Evaluar el contenido de metales pesados y herbicidas para determinar el grado de contaminación en cuerpos de aguas superficiales en una zona de la Huasteca Hidalguense.

Objetivos particulares

- Determinar parámetros fisicoquímicos en muestras de agua de algunos ríos superficiales de tres municipios de la zona Huasteca.
 - Determinar la concentración de metales pesados en muestras colectadas en la zona de estudio.
 - Determinar las concentraciones de los herbicidas paraquat y diquat en muestras de agua y sedimento.
 - Identificar la relación que tienen entre sí, los parámetros estudiados mediante análisis estadístico.
 - Evaluar la frecuencia de micronúcleos en células de peces de la especie *Xiphophorus birchmanni*, para determinar el efecto genotípico.
-

5. Área de Estudio

5.1. Huasteca Hidalguense

El Río Pánuco comprende en su totalidad la Región Hidrológica 26, la cual ocupa el cuarto lugar nacional por la superficie que drena 84,956 km², y el quinto por sus escurrimientos, 20,330 hm³ anuales. Se localiza entre las coordenadas 19° 54' y 23° 54' latitud norte y 97° 45' y 101° 21' longitud oeste desde sus orígenes hasta su desembocadura en el Golfo de México. El estado de Hidalgo se encuentra comprendido en dos regiones hidrológicas, el 95 % de la superficie del territorio (19,883 km²) pertenece a la región hidrológica Río Pánuco. El 5 % restante (1,117 km²) correspondiente a una pequeña extensión de la porción oriental forma parte de la región Tuxpan-Nautla (CONAGUA, 2012). La región Huasteca Hidalguense se localiza en parte noreste del estado de Hidalgo, en la subcuenca del río Moctezuma perteneciente a la cuenca hidrológica del Pánuco, incluye diez municipios del estado que en conjunto abarcan, una superficie de 2 104.7 km² y corresponde al 9.5 % de la superficie total de esta entidad federativa. Este espacio geográfico presenta elevaciones, cañadas y pequeños valles, con alturas que van desde los 200 msnm en las partes bajas hasta los 1 500 msnm en las altas serranías; cuenta con abundantes recursos hidrográficos, pues tiene más de 1 000 kilómetros de ríos, sus suelos son ricos, aptos para el desarrollo agrícola y la ganadería; el tipo de vegetación incluye desde manglares en las zonas bajas, hasta bosques de coníferas en la serranía (IMTA, 2007).

5.1.1. Xochicoatlán

Este municipio está situado entre los paralelos 20° 41' y 20° 54' latitud norte; los meridianos 98° 30' y 98° 44' longitud oeste; a una altitud 1680 msnm. Colinda al norte con los municipios de Lolotla y Calnali; al este con Tianguistengo; al sur con los de Tianguistengo, Zacualtipán y Metztlán; al oeste con los de Metztlán, Molango y Lolotla, ocupando el 0.90 % de la superficie del estado (INEGI, 2010). El municipio de Xochicoatlán es un lugar abrupto de cerros y cañadas, su suelo es

escabroso con planos inclinados. Se ubica en la Sierra madre Oriental también conocida como la Sierra Alta hidalguense, también conocido como “carso huasteco” (INAFED, 2010c).

5.1.1.1. Clima

El municipio Xochicoatlán registra una temperatura media anual entre 12-22 °C y una precipitación de 1100-2100 mm³, el clima es templado húmedo con lluvias todo el año (59 %), templado húmedo con abundantes lluvias en verano (22 %), semicálido húmedo con lluvias todo el año (16 %) y templado subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad (3.0 %) (INEGI, 2010).

5.1.1.2. Geología

La formación estratigráfica está conformada en un 46.3 % en el período Jurásico, 16 % en el período Pérmico, en el período triásico un 13 %, en el período Cretácico 12 % y Neógeno 12 %, por lo que, permite tener roca ígnea extrusiva (toba ácida 7 % y basalto 4.3 %), además de roca sedimentaria (lutita-arsenisca 38 %, caliza-lutita 26 %, arenisca-conglomerado 13 % y caliza 11 %). Los suelos dominantes son: Leptosol 35 %, Luvisol 23.3 %, Umbrisol 30.5 % Cambisol 7.5 % y Regosol 3.0 %, el municipio de Xochicoatlán cuenta con una mina de manganeso (INEGI, 2010).

5.1.1.3. Hidrografía

Los Hules. El municipio de Xochicoatlán cuenta con corrientes de agua Perennes (Chachala, Contzintla, Huaxcatla, Malila, Otiltla, Pochucla y Tenango) así como corrientes de agua intermitentes (Huayacapula) (INEGI, 2010)

5.1.1.4. Uso del suelo y vegetación

El 34.3 % de la superficie es utilizada para la agricultura, solo con un 0.7 % de zona urbana, quedando disponible el 63 % para bosque latifoliado, 1.0 % para pastizal y 1.0 % para selva mediana subperenifolia. (INEGI, 2010). La fauna se compone de jabalí, puerco espín, pato, liebre, halcón y águila (INAFED, 2010c).

5.1.1.5. Población

El municipio de Xochicoatlán cuenta con una población total de 7320 habitantes de los cuales 3618 son hombres y 3702, representando el 0.27 % de la población total del estado de Hidalgo; cuentan con 2067 viviendas de las cuales 1854 tienen agua de la red pública, 1629 disponen de drenaje y 1973 tienen excusado o sanitario, lo que representa el 0.32 %, 0.28 % y 0.32 % del total de estado. La diferencia del total de viviendas que no cuentan con agua de la red pública, drenaje y excusado o sanitario son: 213, 438 y 94 respectivamente (INEGI, 2010).

5.1.1.6. Economía

En el municipio de Xochicoatlán son sembradas 3480 hectáreas, destacando la superficie sembrada de maíz grano con 2326 hectáreas, seguida de la superficie sembrada de frijol con 560 hectáreas, 297 hectáreas de diversos cultivos y 282 hectáreas de pastos.

5.1.2. Calnali

El municipio de Calnali se encuentra a unos 28 km de Molango, cerca de Lolotla y Xochicoatlán en plena Sierra Hidalguense, situado entre los paralelos 20° 50' y 20° 59' latitud norte; los meridianos 98° 25' y 98° 41'; altitud de 960 msnm. Limita al norte con Tlanchinol, Huazalingo y Yahualica; al este con Yahualica y Tianguistengo, al sur con Tianguistengo, al sur con Tianguistengo y Xochicoatlán; al oeste con Lolotla y Tlanchinol (INEGI, 2010). Las principales localidades que conforman al municipio son Papatlatla, Ahuacatlán, Atempa y Coyula; representa el 1.1 % de la superficie del Estado teniendo una extensión territorial de 190.20 km²; al municipio lo cruza la Sierra Madre Oriental; cuenta con mesetas, un valle, llanuras, cerros y lomas (INAFED, 2010a).

5.1.2.1. Clima

El municipio presenta un clima semicálido húmedo con lluvias todo el año en un 82.45 % de su superficie en las localidades de Chichayotla, Coyula, Atempa,

Papatlapa y Calnali, registra también un clima templado húmedo con lluvias todo el año en una superficie de 17.55 % en la localidad de Ahuacatlán (INEGI, 2010). Su temperatura media anual es de 19 °C y su precipitación pluvial de 1,800-2,500 mm³ al año. En este municipio llueve intensamente en los meses de agosto y septiembre, en los meses de mayo, junio y julio se presentan aguaceros aislados y momentáneos y de noviembre a enero caen lloviznas que dejan sentir el frío con espesas neblinas en las partes altas (INAFED, 2010a).

5.1.2.2. Geología

La formación estratigráfica está conformada de la siguiente manera: Cretácico (33 %), Paleógeno (27.53 %), Pérmico (20 %), Neógeno (15 %), Jurásico (2 %) y Cuaternario 1 %); que dan origen a rocas ígneas extrusiva (basalto 15 %) y rocas sedimentarias (lutita-arenisca 47 %, caliza 19 %, caliza-lutita 16 % y arenisca-conglomerado 0.53 %). Los suelos dominantes son Cambisol (38 %), Regosol (29.53 %), Umbrisol (22.0 %), Luviso (6 %) y Phaeozem (3.0 %) (INEGI, 2010).

5.1.2.3. Hidrografía

Pertenece a la región hidrológica del Pánuco, a la cuenca del Río Moctezuma así como a la subcuenca del Río Los Hules. El municipio de Calnali cuenta con corrientes de agua Perennes (Atempa, Calnali, Huazalingo, Guaxupa, Pochula y Xontla) así como corrientes de agua intermitentes (INEGI, 2010).

5.1.2.4. Uso del suelo y vegetación

La superficie utilizada para la agricultura, es el 52.0 %, del cual 6 % para agricultura mecanizada, agricultura manual continua 19 %, al superficie para la zona urbana es 1.47 %, (INEGI, 2010). La flora del municipio es abundante y variada, se desarrollan el cuatlapan, encino, ocote, xuchiate, palo escrito y en clima templado xuchiate, álamo, roble, cedro rojo, en clima caliente, chijol, aretillo, pata de vaca, cedro rojo, hule, chicozapote y otros. Además de árboles exóticos como naranja, lima pagua, la pomarrosa, el durazno, la granada y otros. La fauna está conformada por venado, jabalí, tigrillo, gato montés, liebre, tejón, mapache,

armadillo, conejo, ardillas, zorro, zorrillo, águila, zopilote, guajolote, así como una gran variedad de reptiles, insectos y arácnidos (INAFED, 2010a).

5.1.2.5. Población

Calnali cuenta con una población de 16,962 habitantes, lo cual representa el 0.6 % del total de la población del Estado de Hidalgo, existiendo 8,195 hombres y 8,767 mujeres. Tiene un total de 4441 viviendas, de las cuales 4006 disponen de agua de la red pública, 3960 cuentan con drenaje y 4287 refieren tener excusado o sanitario, lo que representa el 0.7 % del estado. La diferencia entre las viviendas que cuentan con los servicios y las que carecen de ellos son 435, 481 y 154, respectivamente; las viviendas carentes de los servicios hacen uso directo de los cuerpos de agua (INEGI, 2010).

5.1.2.6. Economía

En el municipio de Calnali la actividad primaria es la agricultura. Es sembrada una superficie total de 7599 hectáreas, lo que representa el 1.3 % del estado. La mayor área sembrada es para maíz grano con 3259 hectáreas, posteriormente para pasto con 2843 hectáreas, diversos cultivos 1357 hectáreas, frijol con 130 hectáreas y chile verde 10 hectáreas. Además se tiene un volumen de producción de 197 toneladas de carne de bovino, 70 toneladas de carne de porcino, 13 toneladas de ovino, 38 toneladas de carne gallináceas y 5 toneladas de carne de guajolote (INEGI, 2010).

5.1.3. Huazalingo

Geográficamente se localiza entre los paralelos 20° 55' y 21° 04' de latitud norte; los meridianos 98° 25' y 98° 33' de longitud oeste, se encuentra a una altitud sobre el nivel del mar de 900 metros. Sus colindancias son: al norte con los municipios de Tlanchinol y Huejutla de Reyes; al este con los municipios de Huejutla de Reyes, Atlapexco, Yahualica y Calnali; al sur con el municipio de Calnali, al oeste con el municipio de Tlanchinol y Huejutla de Reyes. El municipio de Huazalingo

ocupa una superficie de 113.10 km², lo que significa que representa el 0.54 % de la superficie del estado (INEGI, 2010).

5.1.3.1. Clima

El municipio presenta un clima semicálido húmedo con lluvias todo el año en un 100 %. Su temperatura media anual es entre 18-24 °C y su precipitación pluvial de 1,900-2,100 mm³/año (INEGI, 2010).

5.1.3.2. Geología

La formación estratigráfica quedó conformada de la siguiente manera: Paleógeno (86 %), Neógeno (6.85 %), Cretácico (4 %) y Cuaternario 3 %). Dando origen a rocas ígneas extrusiva (basalto 6.85 %) y rocas sedimentarias (lutita-arenisca 86 % y caliza-lutita 4 %). Los suelos dominantes son Phaeosem (48 %), Leptosol (29.85 %) y Regosol (22 %) (INEGI, 2010).

5.1.3.3. Hidrografía

El municipio de Huazalingo pertenece a la subcuenca del Río los Hules, parte de la cuenca del Río Moctezuma y a su vez la región hidrológica del Pánuco. La red hidrológica está conformada por corrientes de agua perennes (Candelaria, Huazalingo, Venados y Yegualtzintla) y de corrientes de agua intermitentes (Chacatitlamatl) (INEGI, 2010).

5.1.3.4. Uso del suelo y vegetación

De la superficie total del municipio el 78.85 % es destinado para la agricultura y solo el 0.15 % es zona urbana (INEGI, 2010). La flora que caracteriza al municipio de Huazalingo es de tipo selva mediana. Además nopal, pino, encino, fresno, nogal, huizache, cedro blanco, cedro rojo, xuchiate, cuatlapal, oyamel, escrito, mora, álamo, mezquite eucalipto, aguacate, frijolillo, jitomate, trueno, bálsamo, tlacuilo, así como una variedad muy grande de flores de ornato. Los mamíferos que integran la fauna son: coyote, tigrillo, tlacuache, conejo, gato montés, zorro, zorrillo, ardilla tepeachichi, venado, mapache, jabalí, armadillo, liebre y roedores

como el ratón de campo. También existen algunas aves como onza real, jilguero, cuervo, garza, paloma, águila, gaviota y serpientes de diversas clases (INAFED, 2010b).

5.1.3.5. Población

Huazalingo tiene un población de 12,779 habitantes representando el 0.5 % de la población total de la entidad de Hidalgo, contando con 6,295 hombres y 6,484 mujeres (INEGI, 2010). Cuenta con 2669 viviendas, 1998 disponen de agua de la red pública, 1712 disponen de drenaje y 2371 tienen un excusado o sanitario, lo que representa el 0.34 %, 0.30 % y 0.38 % del estado (INEGI, 2010).

5.1.3.6. Economía

En el municipio de Huazalingo es sembrada una superficie total de 3851 hectáreas, de las cuales 2250 hectáreas son destinadas para maíz grano, 559 para frijol y 1042 para diversos cultivos. También se tiene una producción de carne de bovino de 211 toneladas, carne de porcino 102 toneladas, carne de ovino 11 toneladas, carne de gallináceas 12 toneladas y carne de guajolote 8 toneladas (INEGI, 2010).

6. Metodología

Se establecieron nueve sitios de muestreo en los municipios Xochicoatlán, Calnali y Huazalingo, los dos primeros forman parte de la Sierra Alta y el último de la Huasteca Hidalguense, se realizaron dos colectas de muestras de agua, sedimento y peces. La primera colecta se llevó a cabo en marzo del año 2012 y la segunda en marzo del 2013. Para cada sitio de muestreo en campo, se obtuvieron datos de coordenadas geográficas y la altitud sobre el nivel del mar (Tabla 6), datos con lo cual se generó el mapa con el programa Arc MAp 9 versión 9.3 (Figura 3).

Tabla 6. Georreferencia de coordenadas de los sitios de muestreo

Municipio	Río	ID	Ubicación	Latitud Norte
Xochicoatlán	Malilla	S1	Malacate inactivo	20 43' 54.41"
		S2	Antes de la planta potabilizadora	20 53' 2.32"
Calnali	Calnali	S3	En CICHAZ	20 53' 49.79"
		S4	Al final de la zona urbana	20 53' 47.42"
		S5	Pendiente abajo	20 54' 18.20"
	Xontla	S6	Cruce con el puente de San Pedro	20 55' 21.07"
	Huazalingo	S7	Cabañas	20 56' 57.21"
Huazalingo	Candelaria	S8	A un costado de la carretera	21 1' 51.53"
		S9	Tehuatlán	21 3' 1.43"

Los análisis se agruparon de la siguiente manera:

1. *En campo*: temperatura, pH, oxígeno disuelto (OD), turbiedad, sólidos disueltos, conductividad eléctrica (CE).
2. *Fisicoquímicos*: sólidos suspendidos totales (SST), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total, nitritos, nitratos, fosforo, dureza total, sustancias activas al azul de metileno (SAAM).
3. *Metales pesados en agua sedimento y peces*: aluminio (Al), cadmio (Cd), cromo hexavalente (Cr), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn).
4. *Herbicidas en agua y sedimento*: paraquat y diquat.

5. Micronúcleos (MN) en branquias de peces.

Para llevar a cabo los 3 primeros grupos de análisis se realizaron dos colectas de muestras de agua, sedimento y peces, en las fechas establecidas anteriormente. Para la determinación de los herbicidas PQ y DQ se colectaron muestras de agua y sedimento en diciembre del 2014 y para la identificación de MN se colectaron peces en enero del 2015.

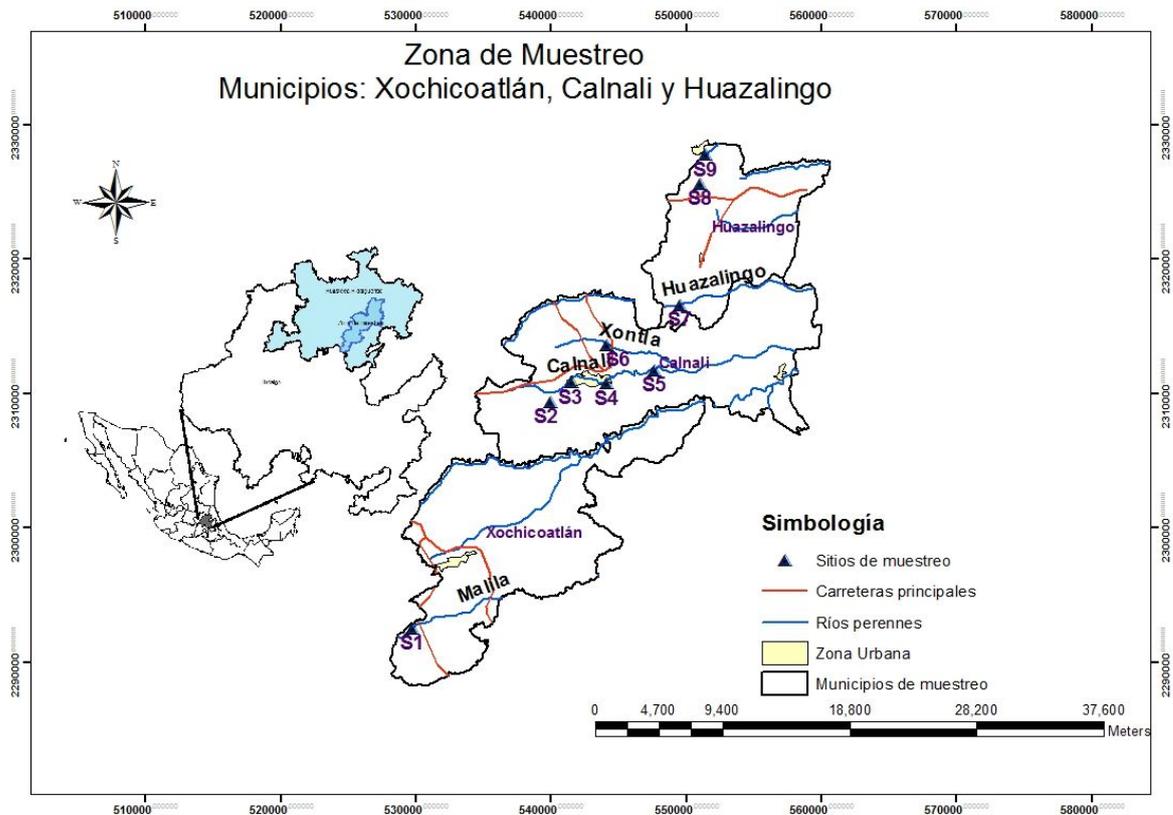


Figura 3. Sitios de muestreo

Para determinar el grado de contaminación se evaluaron algunos de los parámetros establecidos en los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CE-CCA-001/1989) (SEDUE, 1989), en donde se establecen límites para la calidad del agua que se deben de cumplir, dependiendo el uso que tenga el cuerpo de agua. Los principales usos considerados fueron: fuente de abastecimiento de agua potable y protección de la vida acuática en agua dulce.

Para sedimento, se determinaron los metales pesados aluminio, cromo, cobre, manganeso, níquel, plomo y zinc, de acuerdo a lo establecido en los Criterios para protección y Calidad de Sedimentos acuáticos en Ontario (Persaud *et al.*, 1993).

6.1. Parámetros en campo

Los dos muestreos fueron realizados de acuerdo con el procedimiento establecido en la NOM-230-SSA1-2002. En cada sitio de muestreo, se registraron las coordenadas utilizando un GPS para medir la latitud, longitud y altitud, quedando identificados con el prefijo S y números ordinales 1-9. Además, se midieron los parámetros temperatura, pH, conductividad eléctrica, turbiedad, sólidos disueltos y oxígeno disuelto, empleando un equipo multiparámetro. El equipo utilizado se calibró empleando soluciones amortiguadoras para pH de 4, 7 y 10. Para conductividad se utilizó un estándar de 1211 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y para el oxígeno disuelto, solución de 0 % de oxígeno y 100 % a la altitud de medición.

En campo se colectaron las muestras para la determinación de los parámetros fisicoquímicos, metales pesados, conforme a lo establecido en los lineamientos NOM-230-SSA1-2002, para plaguicidas se consideró la metodología descrita por la Comisión Europea (Anastassiades *et al.*, 2003), donde se indica el material y volumen requerido, así como la preservación de las mismas para el transporte a laboratorio del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y hasta su análisis (Tabla 7).

Tabla 7. Preservación de muestras de agua

Parámetro	Volumen mínimo (mL)	Material de envase	Preservación	Tiempo máximo de almacenamiento (Días):
Cloruros	200	Plástico	Refrigerar 4-10 °C y en la oscuridad	2
Dureza total	100	Plástico	Adicionar HNO ₃ a pH<2	14
Nitratos, nitritos	100	Plástico	Refrigerar 4-10 °C y en la oscuridad	2
Nitrógeno amoniacal	500	Plástico	Adicionar H ₂ SO ₄ a pH<2 y refrigerar 4-10 °C	7
Sólidos	200	Plástico	Refrigerar 4-10 °C y en la oscuridad	7
SAAM	250	Plástico	Refrigerar 4-10 °C y en la oscuridad	2
DQO	100	Vidrio	4 °C	7
Metales y dureza total	1000	Plástico	1 mL de HNO ₃ por cada 100 mL de muestra	180
Herbicidas	1000	Plástico	Congelación	7

6.2. Análisis fisicoquímicos

Cada análisis se realizó por triplicado de acuerdo con los lineamientos descritos en los métodos de prueba por las normas mexicanas (Tabla 8).

Tabla 8. Métodos de prueba oficiales para la determinación de análisis fisicoquímicos en muestras de agua

Parámetro	Método
Nitrógeno total y amoniacal	NMX-AA-026-SCFI-2010
Fósforo total	NMX-AA-029-SCFI-2001
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	NMX-AA-030/2-SCFI-2011
Sólidos suspendidos totales	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	NMX-AA-039-SCFI-2001
Dureza total	NMX-AA-072-SCFI-2001
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2001
N-nitratos	NMX-AA-079-SCFI-2001
N-nitritos	NMX-AA-099-SCFI-2006

6.3. Determinación de metales pesados por absorción atómica

6.3.1. Colecta de sedimentos y pre-tratamiento

La colecta de sedimentos se realizó en recipientes de polipropileno, se conservaron y transportaron a laboratorio a una temperatura de 4 °C. Los sedimentos fueron secados en una estufa a una temperatura de 40 °C. Una vez seco se tamizaron utilizando una malla no. 10 (0.5 mm), para obtener una muestra fina, la cual se considera la parte sedimentaria químicamente más activa (Ackermann, 1980).

6.3.2. Colecta de peces y pre-tratamiento

Se colectaron peces *Xiphophorus birchmanni* utilizando trampas minnow traps, en cada sitio de muestreo. Los peces capturados se colocaron en bolsas de polietileno y se conservaron a 4 °C para su transportación al laboratorio. En el laboratorio se tomaron datos biométricos de los peces, como el peso y longitud. Los peces fueron disectados, separando vísceras del cuerpo (músculo, piel y huesos). Se colocaron en placas de vidrio y se secaron en una estufa a 40 °C hasta peso constante, se molieron en un mortero de ágata y se colocaron en bolsas de polietileno en un desecador hasta su análisis.

6.3.3. Digestión ácida de muestras

La digestión ácida de las muestras se llevó a cabo siguiendo el método descrito para agua USEPA 3012 (2007a), sedimento USEPA 3051 (2007b) y peces USEPA 3052 (2007c) por la Agencia de Protección del Ambiente (Tabla 9). Para ellos se utilizó un horno de microondas marca CEM modelo Mars-5, el cual operó con una potencia de 1200 watts y controlando una presión de 180 psi.

Tabla 9. Procedimiento de digestión ácida de acuerdo con los procedimientos de USEPA

Muestra	Método USEPA	Peso de la muestra	Volumen HNO₃ Concentrado al 37 % (mL)	Rampa de temperatura
Agua	3015	45 mL	5	T.A.-160 °C/10 min Mantuvo 160 °C por 5 min Incremento de 160 a 170 °C en 5 min
Sedimento	3051	0.2-0.3 gr	10	Mantuvo 170 °C por 5 min Enfriamiento/10 min
Peces	3052	0.2 gr	5	T.A.-190 °C/20 min Mantuvo 190 °C por 10 min Enfriamiento/10 min

6.3.4. Biodisponibilidad de metales pesados en sedimento

El procedimiento de extracción secuencial (SEP) utilizado, fue el propuesto por Community Bureau of Reference (BCR) (Ure *et al.*, 1993). Se obtuvieron cuatro fases químicas análogas: (F1) metal en forma de iones intercambiables y carbonatos, (F2) metal asociado a óxidos de fierro y manganeso, (F3) metal ligado a la materia orgánica y (F4) metal en la fase residual o litogénica. El procedimiento de extracción secuencial aplicado a 1 gr de muestra de sedimento tamizado, comprendió las siguientes etapas:

1. Se colocó la muestra en recipientes de polietileno adicionándole 40 mL de disolución de ácido acético 0.11 M y se colocó en un baño agitador horizontal durante 16 h a temperatura ambiente. Concluido el tiempo, se centrifugó a 3000 rpm durante 40 min. El extracto líquido fue depositado en recipientes de polietileno y conservado a 4 °C hasta su análisis, el residuo sólido se conservó para el siguiente paso.
2. Se adicionaron 40 mL de disolución de clorhidrato de hidroxilamina 0.1 M acidificada al residuo sólido, se mezcló y agitó por 16 h a temperatura ambiente. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 40 min. El extracto se separó de la fase sólida, conservándolo en recipientes de polietileno y se conservó a 4 °C hasta su análisis.

3. Al residuo sólido se le agregaron 10 mL de peróxido de hidrógeno 8.8 M, se digirió a temperatura ambiente durante una h con agitación manual ocasional, se pasó a un baño con agitación con una temperatura de 85 °C durante una h, posteriormente se incrementó la temperatura a 99 °C. Reducido el volumen se adicionaron 10 mL peróxido de hidrógeno 8.8 M y se dejó a 85 °C por 1 h más. Concluido el tiempo se adicionó 50 mL de acetato de amonio 1 M y se dejó agitando a temperatura ambiente por 16 h. El sobrenadante se colocó en recipientes de polietileno y se conservó a 4 °C hasta su análisis.

4. Al sedimento del paso anterior se le adicionó 5 mL de HCl y 15 mL de HNO₃ concentrado al 37 % y se colocó inmediatamente en un baño de arena a 150 °C durante 3 h. Finalizado el tiempo se separó centrifugando, el líquido sobrenadante se conservó en un tubo de polietileno a 4 °C hasta su análisis.

6.3.5. Análisis elemental de metales pesados

Las soluciones resultantes de las digestiones ácidas para la muestras de agua, sedimento y peces, así como las soluciones del procedimiento de SEP, fueron filtradas y aforadas a 50 mL. Los elementos determinados en el análisis fueron: Al, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn de acuerdo con la NMX-AA-051-SCFI, (2001). Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectrAA 880.

6.3.6. Preparación de curva estándar y cálculo de concentraciones

Se preparó la curva de calibración con soluciones estándar unielementales de alta pureza, de 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2 ppm. Las concentraciones de los elementos analizados por técnicas espectrofotométricas, se determinaron utilizando la siguiente expresión:

$$Cr = \frac{Cl \times Vaf}{Pm \text{ ó } Vm}$$

Donde:

Cr concentración real del elemento en la fracción analizada en mg L⁻¹.

C_i concentración leída por el equipo previamente calibrado en mg L⁻¹

V_{af} volumen en el que se aforó inicialmente la muestra en L.

P_m ó *V_m* Peso ó volumen de muestra que se tomó para el análisis, en kg ó L.

6.4. Determinación de Herbicidas paraquat (PQ) y diquat (DQ)

Las muestras colectadas de agua y sedimento se colocaron en envases de polipropileno y fueron congeladas inmediatamente hasta su análisis. Para la extracción de los herbicidas PQ y DQ se utilizó el método para plaguicidas altamente polares (QuPPE-Method).

6.4.1. Preparación de muestras de agua y sedimento para la determinación de PQ y DQ

En tubos de centrifuga de 50 mL se colocaron 10 mL de las muestras de agua y para las muestras de sedimento 5 gr. Se adicionaron 5 mL de agua dejando reposar por 30 min, para el blanco se utilizó agua libre de plaguicidas grado Absolv. Se les adicionaron 10 mL de metanol acidificado y se agitaron vigorosamente por 1 min, se prosiguió con un tratamiento térmico por 15 min a 60 °C en baño de agua. Se retiraron del baño y agitaron durante 1 minuto, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, posteriormente se centrifugó a 2500 rpm por 5 min, se tomó una alícuota del sobrenadante y filtró con membranas 0.25 µm en viales de plástico para UPLC-MS/MS.

6.4.2. Preparación de curva estándar

De la solución estándar de los herbicidas PQ y DQ de 0.20 mg L⁻¹, se prepararon concentraciones de 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.05, 0.075 y 0.10 mg L⁻¹, una vez colocado el volumen requerido en los tubos de centrifuga de 50 mL, se aforó a 10 mL con agua libre de plaguicidas grado Absolv. Se prosiguió con el mismo procedimiento que las muestras.

6.4.3. Condiciones para el equipo UPLC-MS/MS

Las condiciones establecidas en el cromatógrafo de líquidos UPLC Waters® Xevo TQ MS para la detección de los herbicidas PQ y DQ se muestran en la tabla 10 modificado de la metodología propuesta por Anastassiades *et al.*, (2003).

Tabla 10. Condiciones de operación para el equipo UPLC-MS/MS

Parámetros de instrumento	Condiciones		
Modo ionización	ESI pos		
Columna	ACQUITY UPLC BEH HILIC 1.7 μm , 2.1x100 mm		
Temperatura de columna	40 °C		
Eluente A	20 mmol formiato-NH ₄ en H ₂ O (ajustar pH=3 con ácido fórmico)		
Eluente B	Acetonitrilo		
	% Efluente A	Flujo [mL/min]	Tiempo [min]
	20	0.4	0
Gradiente	80	0.4	4
	80	0.4	6
	20	0.4	10
Volumen de inyección	10 μL		
Energía de colisión	0.5 V		

6.4.4. Cálculo de resultados

Una vez concluido el tiempo de corrida para cada método se utilizó el software Quantify Compound Summary Report MassLynx 4.1 SCN810 para establecer los parámetros de integración y determinar la presencia de componentes así como realizar la cuantificación.

6.5. Micronúcleos en células de branquias

Se utilizaron células de branquias de los peces *Xiphophorus birchmanni* endémicos de los puntos de muestreo. Una vez colectados los peces se extrajeron las dos branquias del pez, colocándolas en portaobjetos. Se adicionaron unas gotas de solución isotónica y se fragmentaron con navajas de bisturí, realizando cortes lo más finos posibles. Posteriormente se colocaron en tubos eppendorf, centrifugando a 1000 rpm por 5 min, desechando el sobrenadante y colocando el fondo en un portaobjetos. Se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h.

6.5.1. Tinción de frotis

Los portaobjetos con muestra se colocaron en una caja coplin, la cual contenía 40 mL de fijador (metanol-ácido acético 3:1) por 30 min. Posteriormente se tiñó con Giemsa (marca SIGMA) al 5 % durante 5 min, pasado el tiempo se lavó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente.

6.5.2. Análisis al microscopio

Se realizó el conteo de 1 000 eritrocitos en interface utilizando un microscopio óptico con aumento de 100x, aplicando los siguientes criterios (Zalacain *et al.*, 2005):

- El diámetro de los micronúcleos miden entre 1/16 a 1/3 de la medida del diámetro del núcleo principal
- Los micronúcleos son no refractarios
- La intensidad de tinción del micronúcleo es similar al núcleo principal
- El micronúcleo no está conectado con el núcleo principal
- Los micronúcleos se encuentran en el mismo plano del núcleo principal.

Frecuencia de MN en eritrocitos jóvenes o policromáticos: $fMPCE = \frac{nMPCE}{nMPCE+nPCE} * 100$

donde:

fMPCE = frecuencia de micronúcleos en eritrocitos policromáticos.

nMPCE = número de micronúcleos en eritrocitos policromáticos.

nPCE = número de eritrocitos policromáticos.

6.5.3. Análisis estadístico

Las técnicas quimiométricas multivariantes como el análisis de componentes principales (ACP), análisis factorial (AF) y el análisis conglomerados (AC) son cada vez más utilizados en los estudios ambientales, incluyendo la medición y seguimiento de los metales pesados en el ambiente, considerando que las bases de datos generadas son extensas y las interrelaciones entre las variables son complejas para identificar y visualizar (Chabukdhara y Nema, 2012; Gu *et al.*, 2012; Ioannides *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014; Suresh *et al.*, 2015).

Una vez obtenidos los parámetros físico-químicos, metales pesados en agua sedimento y peces, se utilizó el software PASW Statistics 18 para el análisis estadístico realizando comparaciones de media por correlación de Pearson además de componentes principales.

7. Resultados y discusiones

7.1. Parámetros en campo

En cada sitio de muestreo se realizaron mediciones en campo como temperatura, pH, turbiedad sólidos disueltos, oxígeno disuelto, conductividad específica.

7.1.1. Temperatura

Los valores promedio de temperatura en agua, del primer y segundo muestreo así como el promedio de ambas mediciones se muestran en la figura 4. Para S1 en el municipio de Xochicoatlán es 16.0 y 17.1 °C, por lo que el valor promedio de los dos muestreos fue de 16.6 °C. En los sitios S2-S6, los cuales se ubican en el Río Calnali, los resultados se encontraron entre 15.4 y 22.3 °C, teniendo un valor promedio inferior de 16.9 °C y el valor promedio superior fue de 21.3 °C. En S7 el cual se encuentra en el río Huazalingo, la temperatura mayor fue de 20.6 °C y la menor de 17.9 °C dando un promedio de 19.3 °C. En los sitios S8 y S9 que se ubican sobre el Río Candelaria, se midieron temperaturas entre 24-23 °C para S8 y 17-13 °C para S9.

Los Criterios Ecológicos (SEDUE, 1989) recomiendan que la temperatura no debe aumentar más de 2.5 °C de lo que se considere la temperatura normal estacional, si el agua es utilizada como fuente de abastecimiento para agua potable. Para protección de la vida acuática los Criterios Ecológicos recomiendan que la temperatura no deba incrementarse más de 1.5 °C al valor normal estacional. Como no se tienen resultados previos a este análisis, se consideró que las variaciones tienen razones naturales, y que las variaciones entre un sitio y los otros son debidas a la localización del sitio de muestreo y a la vegetación que los rodea ya que en algunos casos la vegetación no permite la entrada directa de la luz solar.

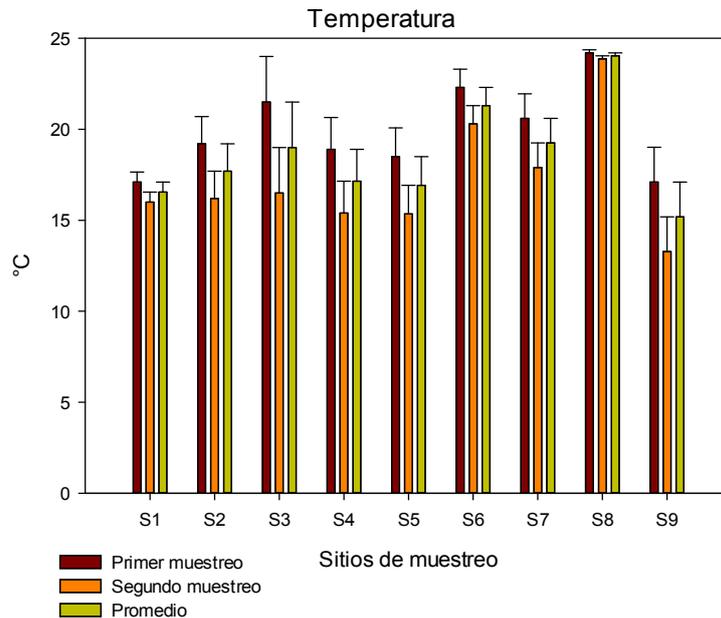


Figura 4. Valores promedio de temperatura

7.1.2. Potencial de hidrógeno (pH)

Un factor abiótico, que determina los procesos biológicos así como la especiación química y solubilidad de la materia orgánica e inorgánica, es el pH. De ahí la importancia de realizar la determinación de pH en un cuerpo de agua. Los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (SEDUE, 1989) recomiendan que el agua debe de cumplir con el intervalo de pH entre 5-9 si el agua es utilizada para fuente de agua potable y para protección de la vida acuática no deberá de tener una variación de pH mayor a 0.2 unidades. Considerando los límites recomendados, se puede apreciar que los valores promedio obtenidos para pH (Figura 5) los sitios S3, S7 y S8 no cumplen con el primer Criterio, ya que sobrepasan el límite de pH 9.0. Para protección de la vida acuática se consideró el valor natural estacional de pH 8.15, dicho valor promedio corresponde al sitio S1, ya que entre ambos muestreos hubo una variación de 0.14 unidades de pH.

Los sitios S2-S9 presentaron una variación mayor a 0.2 unidades entre los valores promedio y valor natural estacional. La variación más alta fue de 1.36 y la más baja de 0.14 unidades de pH. Si se ordenan de mayor a menor

variación, el orden de los sitios sería S8>S7>S9>S3>S4>S2>S6>S5>S1, en el cual el punto S8 tiene el valor máximo.

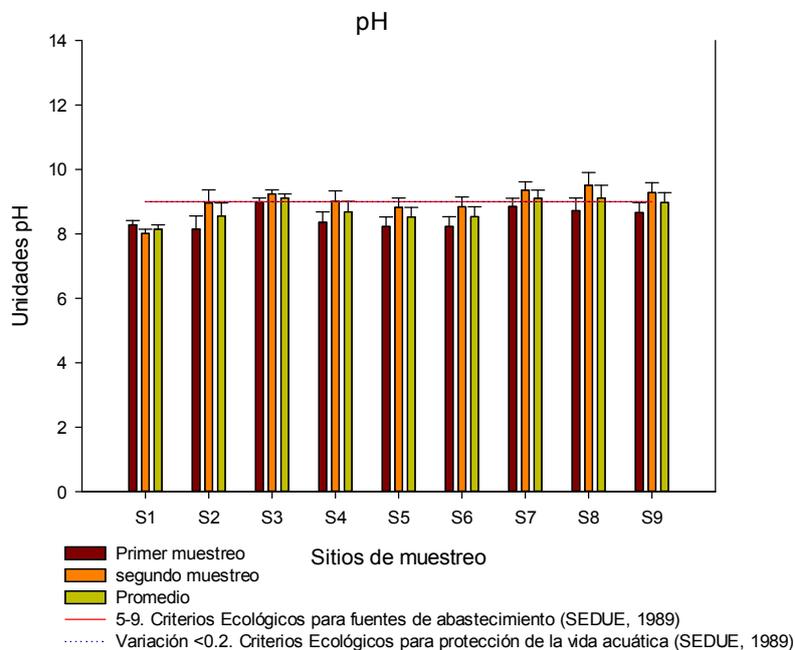


Figura 5. Potencial de hidrógeno

En los tres ríos analizados se indican datos de pH elevado, más debe considerarse que el pH básico es menos dañino para los organismos acuáticos que el pH ácido. Los valores encontrados son congruentes con los suelos de la zona, donde predomina el suelo calcáreo.

7.1.3. Turbiedad

Los Criterios Ecológicos recomiendan para el parámetro de turbiedad, un máximo de 5 UNT, para el agua utilizada como fuente de abastecimiento, para potabilizarla o para protección de la vida acuática. La turbidez es la medida que indica que el agua pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión, aunque no ofrece información sobre que contaminante está en suspensión.

Los valores medidos en los sitios para ambos muestreos así como el promedio, se representaron en la figura 6. El punto S6 excede el límite para este

parámetro en el primer muestreo con un valor de 9 UNT. Los puntos restantes tuvieron valores promedio entre 1.0 a 3.5 lo que indicó que el agua tenía una turbiedad aceptable.

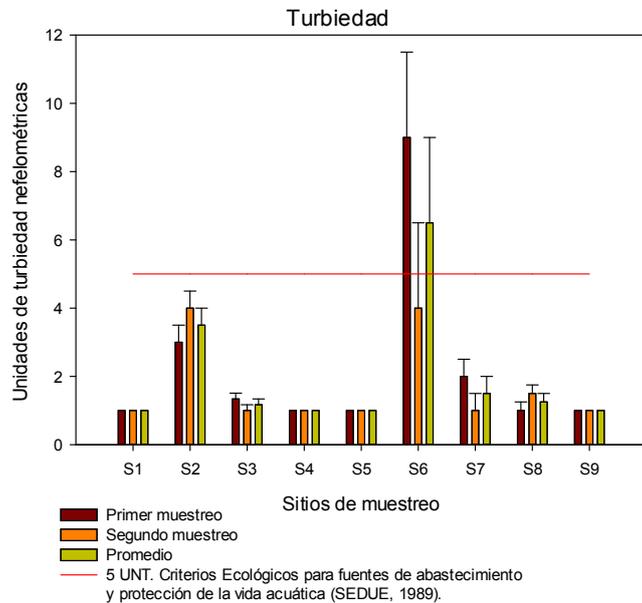


Figura 6. Turbiedad

La turbiedad encontrada es acorde al tipo de cuerpo de agua que se está analizando, a la temporada del año en que se muestreó, así como al tipo de orografía y suelos de la zona. Si bien en un sitio de los analizados en el Río Calnali no se cumple con los valores aceptados para agua potable para turbiedad, debe recordarse que se encontraron valores relativamente bajos y acordes con lo requerido para fuentes de abastecimiento de agua superficial.

7.1.4. Sólidos disueltos

En los puntos de muestreo S1-S9 se encontraron valores promedio entre 62 a 268 mg L⁻¹ (Figura 7). lo que indica que este parámetro se encuentra por debajo del límite establecido en los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua, para fuente de abastecimiento de agua potable y para protección de la vida acuática (SEDUE, 1989). Esto significa que no hay riesgo de salinización de suelos por el uso de agua para riego, que no hay restricción para los tipos de cultivo que

pueden ser implementados en la zona y que la calidad de los tres ríos en cuanto a sus sales disueltas se encuentra dentro de la normatividad vigente. Cabe mencionar que los dos eventos de muestreo reflejan datos muy similares, lo que podría reforzar lo observado en la visita de prospección y en las visitas de muestreo donde se observaron descargas de aguas residuales domésticas directamente sobre los ríos de estudio.

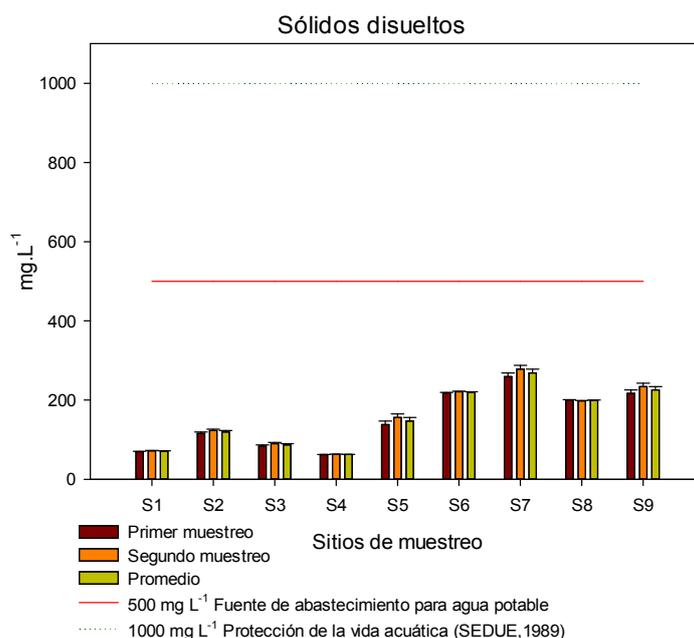


Figura 7. Sólidos disueltos

7.1.5. Oxígeno disuelto

Uno de los parámetros más importantes para indicar la calidad de un cuerpo de agua es el oxígeno disuelto, debido a que es un elemento nutricional esencial para la mayoría de los organismos vivos. El oxígeno disuelto es de suma importancia para los procesos de fotosíntesis, oxidación-reducción, solubilidad de minerales y la descomposición de materia orgánica. Por ello, los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua, para fuente de abastecimiento de agua potable y para protección de la vida acuática (SEDUE, 1989), establecen un nivel mínimo necesario para la vida de organismos acuáticos de 4 y 5 mg L⁻¹ respectivamente.

En el monitoreo se obtuvieron datos que se muestran en la figura 8, donde se puede observar el primero y segundo muestreo así como el promedio de ellos. En todos los puntos se tuvieron concentraciones superiores al mínimo necesario teniendo promedios entre 5.7 a 9.1 mg L⁻¹.

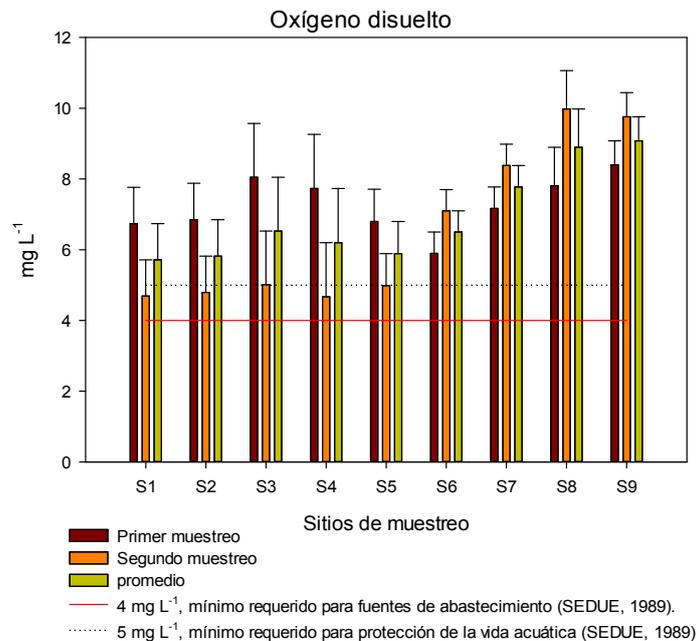


Figura 8. Oxígeno disuelto

En algunos sitios se observa un oxígeno disuelto menor a lo permisible en términos de conservación de la vida acuática. Esto significa en términos prácticos que la fauna de los ríos estudiados del municipio de Xochicoatlán y Calnali en el sitio Puente (S4), puede verse restringida en sus posibilidades de crecimiento de alevines; dada la concentración menor a 5 mg L⁻¹ de oxígeno disuelto, al menos en cierta época del año. Los resultados también muestran que el Río Candelaria presenta mejores concentraciones, lo que puede deberse a que la orografía le es favorable o a que hay menos descargas de agua residual o escurrimientos que impacten con materia orgánica biodegradable a ese cuerpo de agua.

7.2. Análisis fisicoquímicos.

7.2.1. Alcalinidad total

Los valores obtenidos para el parámetro de alcalinidad total medido como CaCO_3 fueron entre 41 y 122 mg L^{-1} (Figura 9), valores que se encontraron por debajo del límite establecido por los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), para fuente de abastecimiento de agua potable de 400 mg L^{-1} . Para protección de la vida acuática se establecen que la alcalinidad natural del cuerpo de agua no debe ser reducida en más de 25 %, cuando ésta sea menor o igual a 20 mg L^{-1} no deberán admitirse reducciones inducidas.

Se demuestra que durante el análisis realizado a estos ríos, todos cumplieron ampliamente con estas recomendaciones, que hay pocas variaciones en las concentraciones, posiblemente porque no hay fuentes puntuales de estos compuestos.

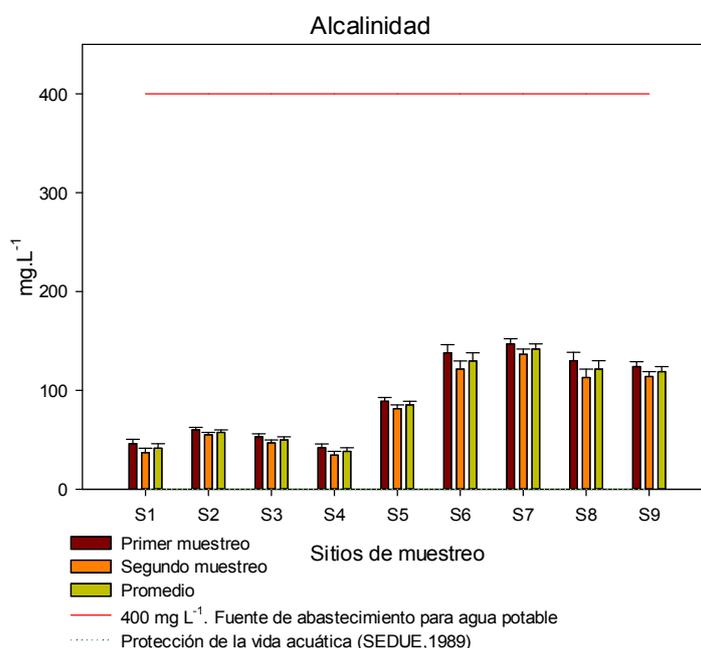


Figura 9. Alcalinidad medida como CaCO_3

7.2.2. Cloruros

Las concentraciones que presentaron valores bajos de 5 y 11 mg L⁻¹ (Figura 10), indican que el agua no ha sido altamente clorada, ya que como consecuencia de ello se pueden tener concentraciones de hasta 40 mg L⁻¹. Al compararlos con los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), en donde se establece como límite 250 mg L⁻¹, ningún sitio rebasa este límite, también los resultados obtenidos indica que no hay fuentes adicionales de cloruros provenientes de minas o suelos de las zonas. Valor que se determinó más por sabor, que por razones sanitarias.

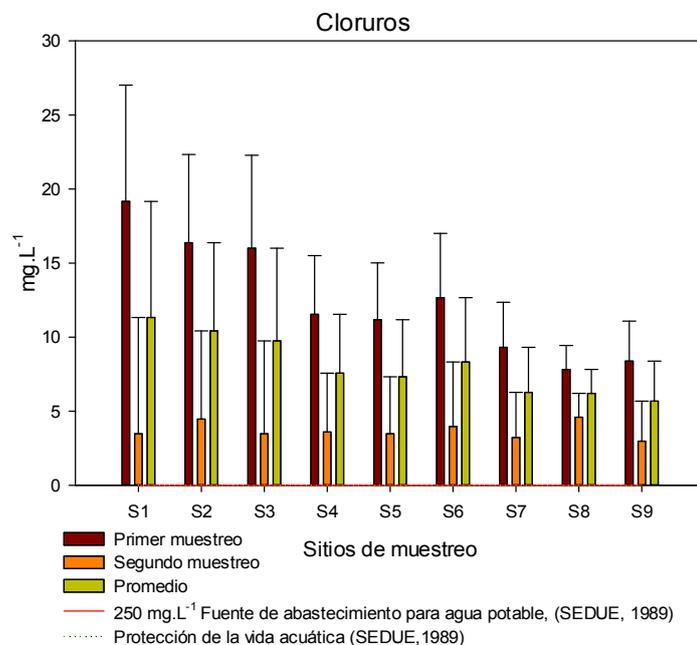


Figura 10. Cloruros medidos como Cl⁻

7.2.3. Dureza

Los límites máximos recomendados para el parámetro de dureza son entre 100 y 400 mg L⁻¹ (OMS, 2011). Comparando con los valores obtenidos se observó que los puntos S1-S5 tuvieron concentraciones menores a los 100 mg L⁻¹ y los puntos S6-S9 obtuvieron concentraciones mayores a este primer intervalo pero menores que 400 mg L⁻¹ (Figura 11). El término dureza total es usado para describir la combinación de dureza de magnesio y calcio. Sin embargo, los

valores de dureza se reportan por lo general en términos de carbonato de calcio (CaCO_3) porque es la causa principal de las incrustaciones. La clasificación estándar con base en la dureza es de moderada ($60\text{-}120\text{ mg L}^{-1}$), dura ($120\text{-}180\text{ mg L}^{-1}$) muy dura (más de 180 mg L^{-1}). Desde el punto de vista sanitario, la dureza del agua no tiene ninguna relación con la salud, por lo que es irrelevante consumir agua de alta o baja dureza, sin embargo, el exceso de dureza hacen el agua desagradable para su empleo en servicios y en la industria.

Estos hallazgos sugieren que hay pocas fuentes de carbonatos o bicarbonatos disueltos en los suelos de la zona, especialmente en el Río Malila y en la parte alta de Calnali, que pudieran impartir dureza al agua. Asimismo, se comprueba que el agua es, desde el punto de vista de la potabilidad, de calidad que hace innecesarios tratamientos para su distribución y consumo, más allá de la desinfección.

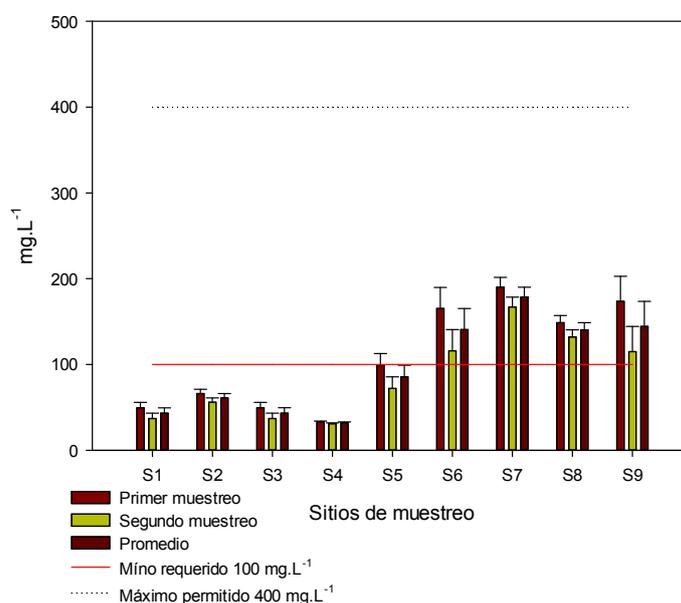


Figura 11. Dureza medida como CaCO_3

7.2.4. Sulfatos

Los resultados obtenidos para cada punto de muestreo se representan en la figura 12. Las concentraciones fluctuaron entre 96 y 559 mg L^{-1} , teniendo los

valores más altos en el punto S9 comparado con los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), para fuente de abastecimiento de agua potable que establece el límite de 500 mg L^{-1} y para protección de la vida acuática el límite establecido es de 0.005 mg L^{-1} , valor extremadamente bajo, por lo que todos los puntos exceden dicho parámetro. Considerando otros criterios existentes en otros países como Rusia (Chapman, 1996), en donde se recomienda 100 mg L^{-1} de sulfatos para la protección de la vida acuática, los puntos de muestreo exceden este límite lo que pone en riesgo a la biota de los cuerpos de agua.

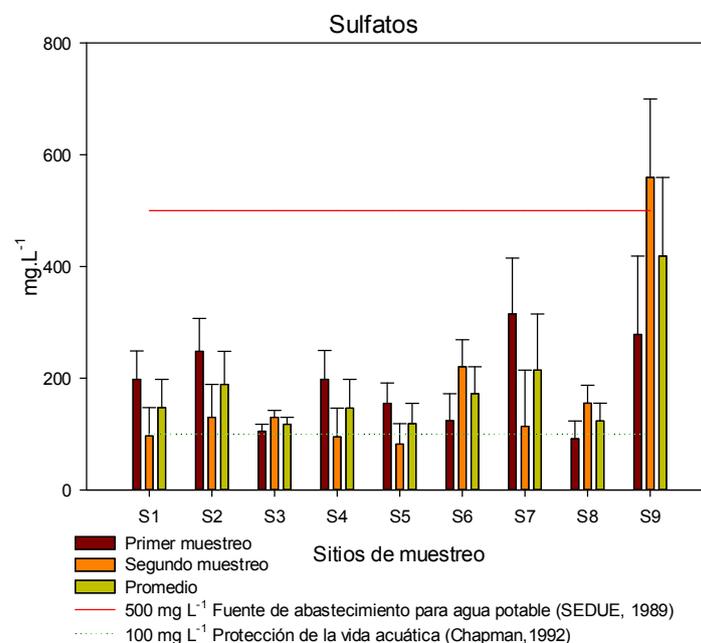


Figura 12. Sulfatos medida como $\text{SO}_4^{=}$

Los sulfatos pueden provenir de suelos o minerales, desechos de ciertas industrias o de la minería, lo que es posible de la zona.

7.3. Metales pesados

Se muestran a continuación los resultados de los metales aluminio, cromo, cobre, manganeso, níquel, plomo y zinc en matrices de agua, sedimento y peces.

7.3.1. Metales pesados en agua

Aluminio: Las concentraciones obtenidas de aluminio para los puntos de muestro fueron entre 0.2 y 0.43 mg L⁻¹ (Figura 13), las cuales se compararon con Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), tanto para fuente de abastecimiento de agua potable que establece el límite de 0.02 mg L⁻¹ y para protección de la vida acuática el límite establecido es de 0.05 mg L⁻¹. Las concentraciones sobrepasaron los límites recomendados para ambos Criterios Ecológicos Mexicanos, el mismo comportamiento se tuvo al comparar con Criterios de otros países como los de Canadá (Chapman, 1996) que el límite recomendado es de 0.2 mg L⁻¹. A pesar de la concentración encontrada, debe tomarse en consideración que el aluminio tiende a estar en formas insolubles, de tal manera que no afectan a la población cuando se consume aluminio proveniente de minerales y suelos, mismo que no va a poder cruzar la barrera estomacal.

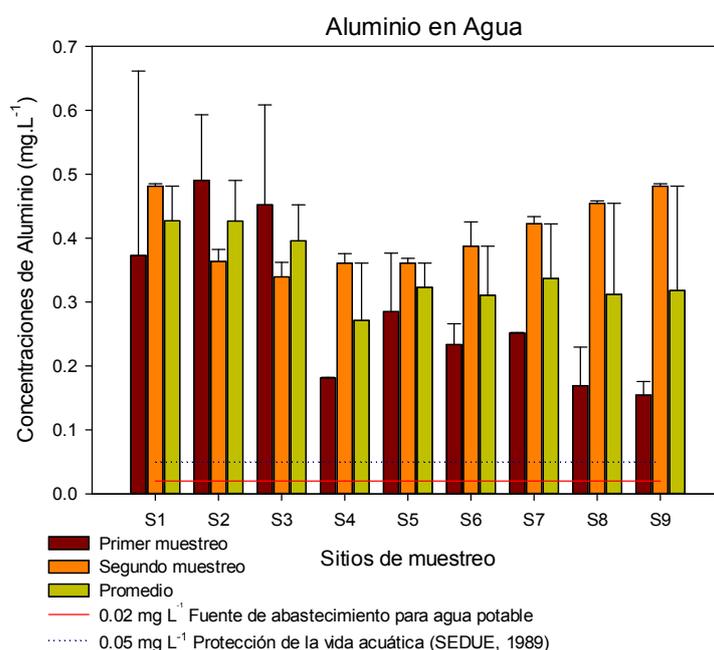


Figura 13. Concentración de aluminio en agua

Cromo: Las concentraciones de cromo para el primer muestreo fueron entre 0.07-0.09 mg L⁻¹ (Figura 14), valores que excedieron los límites establecidos en los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), tanto para

fuentes de abastecimiento de agua potable y protección de la vida acuática que el límite recomendado es de 0.05 mg L^{-1} . Aunque el cromo es un elemento traza importante en concentraciones altas produce efecto en las alteraciones metabólicas en los peces de agua dulce (Vinodhini y Narayanan, 2008). En cuanto a la población que consume el agua sin tratamiento o con simple cloración, debe advertirse a las autoridades de la posibilidad de que a mediano plazo se presenten ciertas afectaciones en la salud. Por otro lado, también es importante que se verifique la fuente de cromo y establecer si es de origen antropogénico o natural y tomar medidas necesarias en su caso.

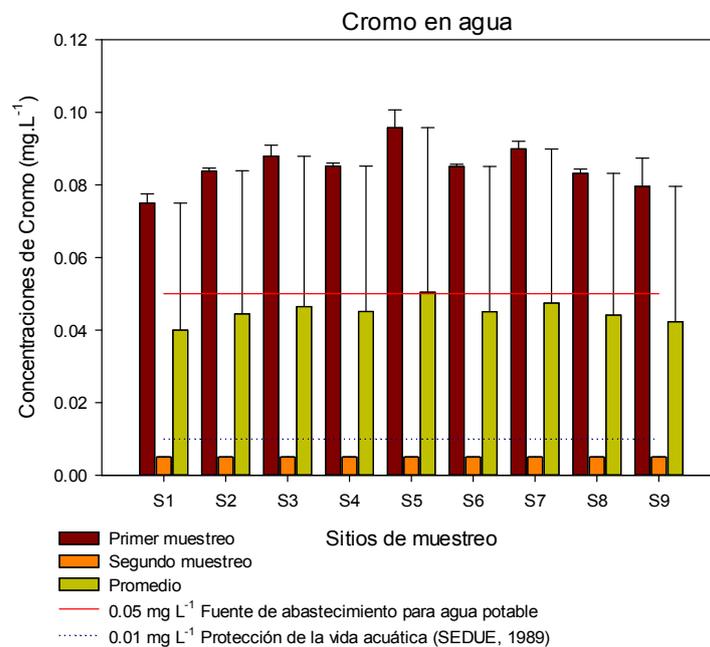


Figura 14. Concentración de cromo en agua

Cobre: Los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), tanto para fuente de abastecimiento de agua potable y protección de la vida acuática recomienda que el límite para cobre sea 1.0 mg L^{-1} . Si se comparan dichas concentraciones para los resultados obtenidos, que tuvieron valores entre $0.05\text{-}0.1 \text{ mg L}^{-1}$, se observa que todos los sitios cumplen con este criterio (Figura 15). Con estos resultados es posible desechar la teoría de la presencia de cobre en altas concentraciones en estos ríos, al menos para las temporadas de

muestreo, y se permite establecer una concentración considerada basal para dichos lugares.

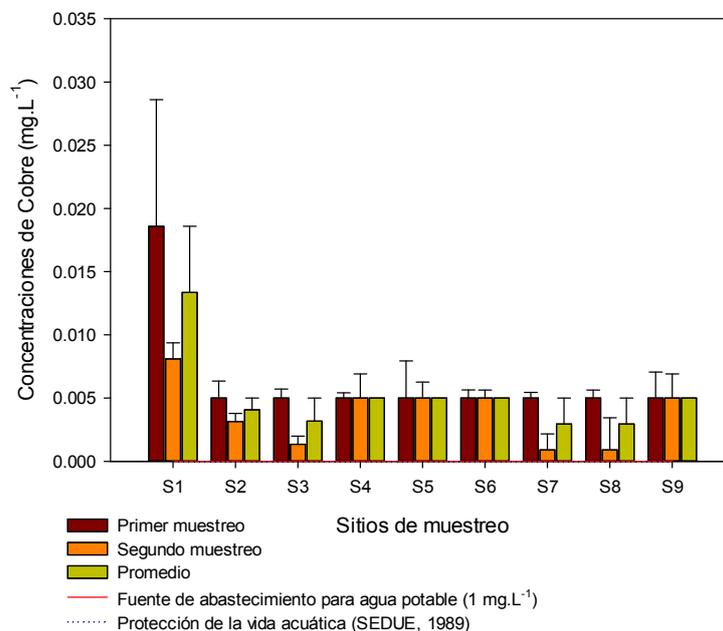


Figura 15. Concentración de cobre en agua

Manganeso: Las concentraciones para manganeso en el primer muestreo fueron menores al límite establecido por los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), para fuente de abastecimiento de agua potable que establece 0.1 mg L^{-1} . Para el segundo muestreo las concentraciones fueron entre $0.6\text{-}0.8 \text{ mg L}^{-1}$, todos los puntos de muestreo excedieron este límite, así como los criterios de otros países que indican como límite 0.5 mg L^{-1} (Chapman y Mann, 1999) (Figura 16). Es interesante observar que las concentraciones se duplican entre el primer y segundo muestreo, para todos los sitios analizados. En cuanto a las posibles razones de tal comportamiento podrían estar el arrastre de minerales y ciertos materiales en época de lluvia, una actividad mayor en la minería de manganeso de manganeso, un incremento en la actividad económica de minería entre el primer y segundo, entre otros. Todas estas opciones sería necesario verificarlas para poder excluirlas o confirmarlas.

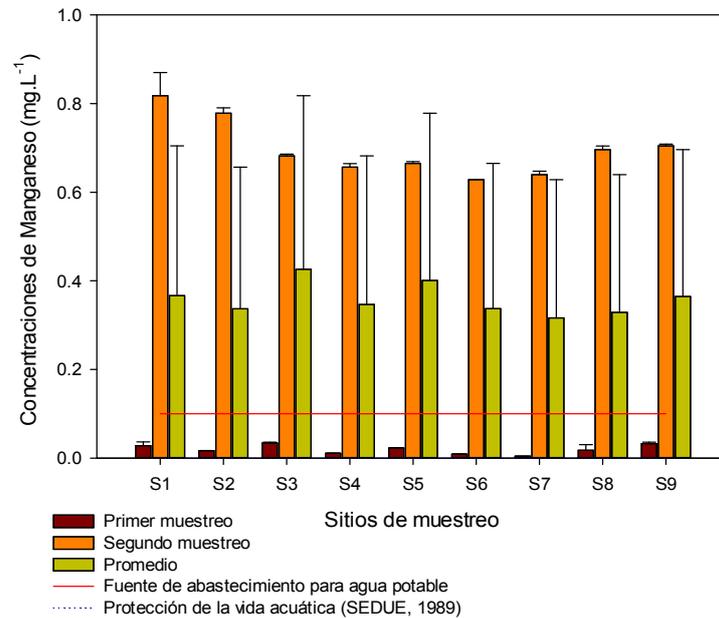


Figura 16. Concentración de manganeso en agua

Níquel: Las concentraciones de níquel se aprecian en la figura 17, donde los valores promedio fueron entre 0.08 a 0.21 mg L⁻¹, los cuales se compararon con los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), para fuente de abastecimiento de agua potable que establece 0.01 mg L⁻¹, lo que indicó que los puntos de muestreo exceden este límite. Los puntos S1 y S9 tuvieron concentraciones superiores a 0.15 mg L⁻¹, valor que se establece en los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989) para protección de la vida acuática. Contrario al caso del manganeso, el níquel presentó altas concentraciones en el primer muestreo, pero no así en el segundo.

Similar al caso del cromo, las concentraciones del primer muestreo son el doble en magnitud que las del segundo muestreo. Es necesario determinar en un futuro, si la presencia de ambos está relacionada.

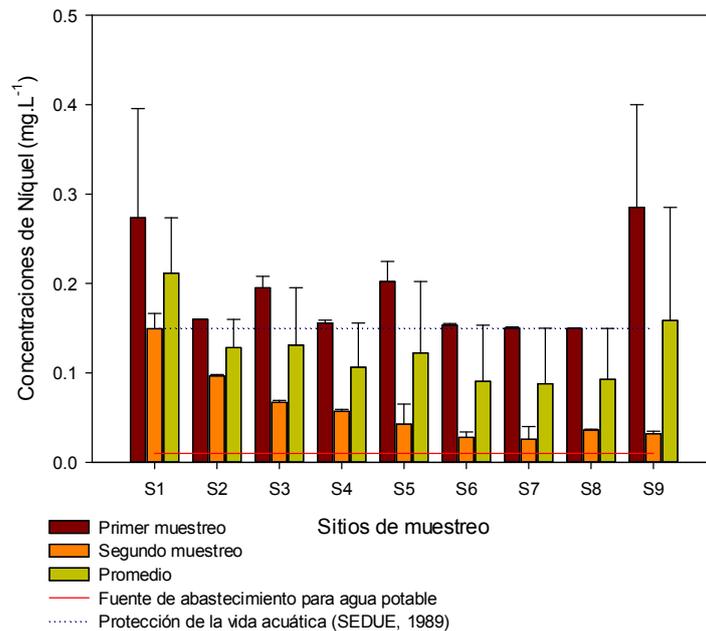


Figura 17. Concentración de níquel en agua

Plomo: Las concentraciones de plomo para los puntos de muestreo se representan en la figura 18. El valor promedio en el punto S1 para ambos muestreos fue el más alto, aunque los demás puntos excedieron el límite establecido por los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), que indica para fuente de abastecimiento de agua potable 0.05 mg L⁻¹. En este caso, el segundo muestreo es el que presenta concentraciones más elevadas, al igual que en el caso del manganeso. Será necesario corroborar en otros estudios si hay relación en la presencia de ambos que justifique la coincidencia en el comportamiento de sus concentraciones.

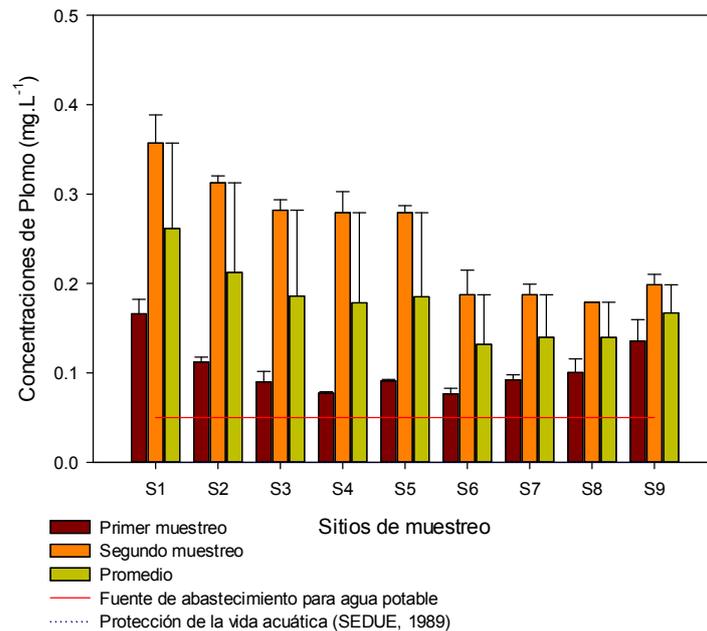


Figura 18. Concentración de plomo en agua

Zinc: Las concentraciones de zinc para todos los puntos de muestreo fueron entre 0.07-0.20 mg L⁻¹ (Figura 19), valores que fueron menores a lo que establecen los Criterios Ecológicos para la Calidad de Agua (SEDUE, 1989), que indica 5 mg L⁻¹ para fuente de abastecimiento de agua potable. Considerando criterios de otros países para protección de la vida acuática que establecen 0.01 - 0.03 mg L⁻¹ todos los sitios rebasan dicho límite. El elemento Zn juega un papel esencial en el metabolismo humano pero en exceso puede ser tóxico. El Zn es de vital importancia para el buen funcionamiento de más de 200 enzimas, para la estabilización de ADN y la expresión de genes, y para la transferencia de señales nerviosas (Singh, 2005); sin embargo, la presencia de zinc en concentraciones más altas retarda el crecimiento y desarrollo de algunos organismos, al interferir con ciertos procesos metabólicos importantes (Prasad *et al.*, 1999; Clearwater *et al.*, 2002).

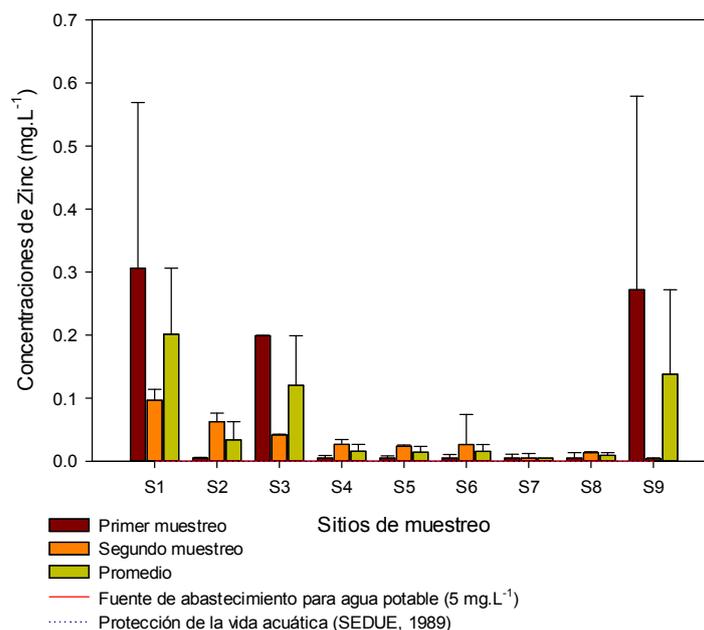


Figura 19. Concentración de zinc en agua

7.3.2. Metales pesados en sedimento

Es importante mencionar que en México no se cuenta con normas que establezcan límites máximos permisibles para metales pesados en sedimento, razón por la cual se recurrió a criterios internacionales que podrían contribuir a esquemas preliminares del riesgo de contaminación por metales en los sedimentos superficiales (Chapman y Mann, 1999; MacDonald *et al.*, 2000). Los principales usos de las guías de calidad de sedimentos (SQGs) para protección de la vida acuática, propuestos por Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2001) y National Oceanic and Atmospheric (NOAA, 2008) son proteger la biota acuática de los efectos nocivos asociados con contaminantes adheridos a sedimentos, para clasificar y dar prioridad a las áreas contaminadas o productos químicos de interés para una mejor investigación (Farkas *et al.*, 2007). Entre las diversas guías SQGs desarrolladas para sedimentos durante la última década, ha incrementado la importancia de la concentración basada en el efecto umbral (TEC) y la concentración de efecto probable (PEC). Las capacidades predictivas de las directrices son particularmente eficaces para los metales pesados de prioridad (Cd, Cu, Ni, Pb

y Zn) (MacDonald *et al.*, 2004; NOAA, 2008). En la tabla 11 se indican las Guías de Calidad con las cuales se compararon los valores obtenidos para determinar la calidad de sedimentos así como para la protección de la vida acuática.

Tabla 11. Guías de calidad de sedimentos descritos en literatura

	Concentración del metal en sedimento (mg kg ⁻¹ en peso seco)					
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
ISQG ¹	37.3	35.7			35.0	123
ISQG ^a	90	197.0			91.3	315
TEC ^{3,c}	43.4	31.6		22.7	35.8	121
TEL ^{4,d}	37.3	35.7		18.0	35.0	123
LEL ^{5,e}	26.0	16.0	460	16.0	31.0	120
PEC ^{3,f}	111.0	149.0		48.6	128.0	459
PEL ^{4,b}	90.0	197.0		36.0	91.3	315
SEL ^{5,g}	110.0	110.0	1100	75.0	250.0	820

^a ISQG: Interim sediment quality guidelines for freshwater

^b Concentración para efectos probables

^c Concentración para efecto en umbral (Threshold effect concentration)

^d Nivel para efecto en umbral (Threshold effect level)

^e Nivel de efecto mínimo (Lowest effect level)

^f Concentración para efectos probables (probable effect concentration)

^g Nivel para efectos severos (Severe effect level)

¹ (CCME, 2001)

² (NOAA, 2008)

³ (MacDonald *et al.*, 2000)

⁴ (Smith *et al.*, 1996)

⁵ (Persaud *et al.*, 1993)

Cromo: Existen dos posibles estados de oxidación en suelo y sedimento: trivalente Cr (III) y hexavalente (VI), siendo este último móvil y extremadamente tóxico (WHO, 1990). Las concentraciones obtenidas en sedimento se presentan en la figura 20. Los puntos de muestreo S2-S8 tuvieron concentraciones entre 22 y 80 mg kg⁻¹ (peso seco), valores que al compararlos con la Guía de Calidad de Canadá para sedimentos (Persaud *et al.*, 1993), no cumplen con el límite de 37.3 mg kg⁻¹ establecido para una buena calidad. Además los puntos S3, S4, S5, S7 y S8 exceden el límite de 26.0 mg kg⁻¹ para protección de la vida acuática, concentración máxima con la cual se podrían presentar efectos mínimos. Suresh *et al.*, (2015), Gao y Chen (2014) trabajaron en ambientes costeros o playas con afluencia turística e indicaron concentraciones superiores al límite establecido para ERM lo que permitirá observar frecuentemente efectos biológicos adversos, con lo cual se deduce que los sitios en estudio tienen poca afluencia turística.

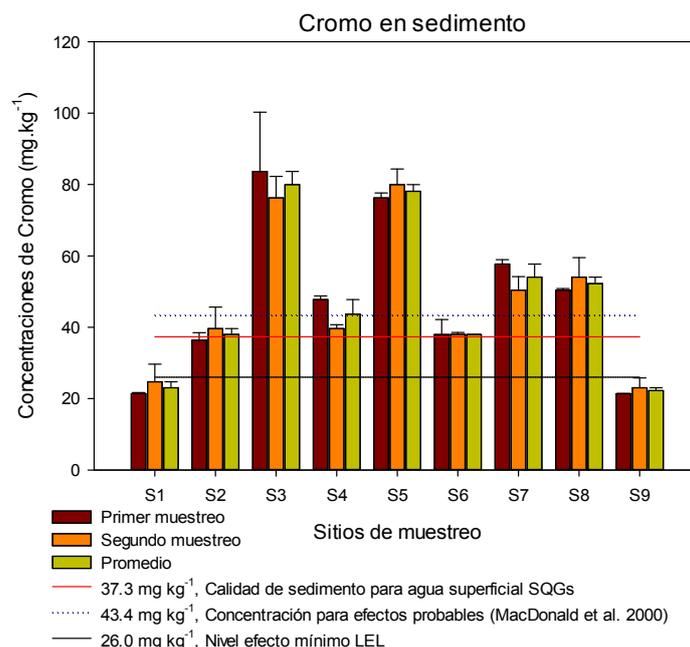


Figura 20. Concentración de cromo en sedimento

Las concentraciones de metales presentes en sedimento pueden describir la presencia de estos en algún tiempo (años). A lo largo del trayecto de los ríos en la zona de estudio se reciben descargas de aguas domesticas lo cual puede contribuir a la presencia de este metal en los sedimentos.

Cobre: Las concentraciones de cobre en los puntos de muestreo se representan en la figura 21, en donde se observa que las concentraciones tuvieron valores entre 6-18 mg kg⁻¹, concentraciones que se encuentran por debajo del límite establecido en la Guía de Calidad para sedimentos de agua superficial, solo en el sitio S9 en el primer muestreo excedió el límite establecido para una buena calidad de sedimentos, así como la concentración máxima para efectos mínimos (31.6 mg kg⁻¹), por lo que este sitio podría indicarse como el más susceptibles para que la biota del lugar en un periodo determinado pueda medirse algún tipo de efecto.

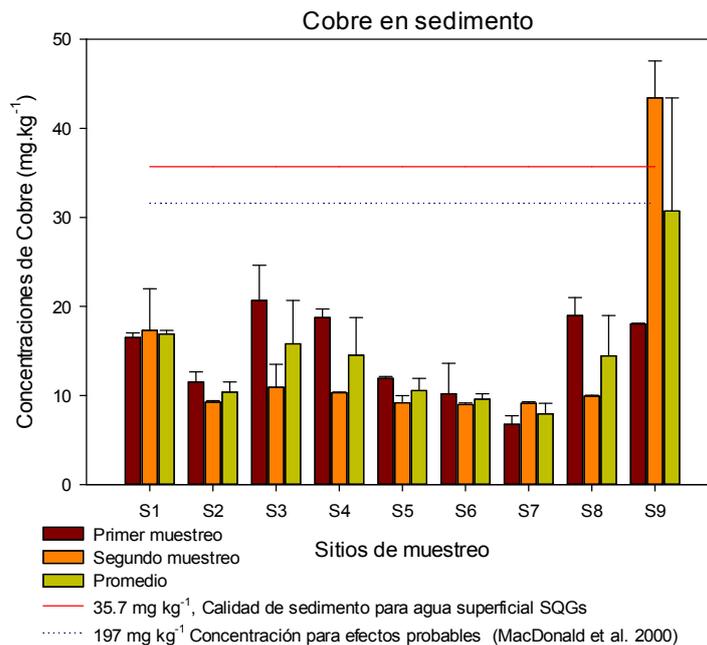


Figura 21. Concentración de cobre en sedimento

Manganeso: Las concentraciones obtenidas de este metal en los dos muestreos realizados se muestran en la figura 22 en donde se representan los valores obtenidos para ambos muestreos. Considerando las guías de calidad para sedimentos de agua dulce se pudo apreciar que todos los puntos sobrepasan la concentración para un nivel de efecto mínimo (LEL). Los sitios S1, S3, S4, S7 y S8 excedieron el nivel para efectos severos, para las concentraciones promedio de manganeso del sitio S1 fueron de $17,761 \pm 1269$ mg kg⁻¹. Es conocido que el manganeso es un micronutriente que contribuye en la formación de los huesos de los seres vivos y se considera como un micronutriente, también se sabe que puede ser un metal no muy significativo como contaminante en el medio acuático a ciertas concentraciones (Botello *et al.*, 2005). No obstante, por las actividades antropogénicas que se llevan a cabo en el sitio S1 como lo es la extracción de manganeso de una mina, estas concentraciones son muy altas lo cual representa un riesgo para la biota del lugar. En el primer muestreo se obtuvieron concentraciones bajas de manganeso en agua, mientras que en el sedimento fueron demasiado elevadas, en el sitio 1, pudiendo ser debido a que el sedimento suspendido adsorbe metales disminuyendo la concentración en la columna de agua (Yi *et al.*, 2011). El manganeso está presente en mayor

concentración en sedimento debido a que es fuertemente adsorbido por arcillas, dando inicio a estructuras cristalinas, cabe recordar que una de las actividades que se realizan es precisamente la extracción de este metal.

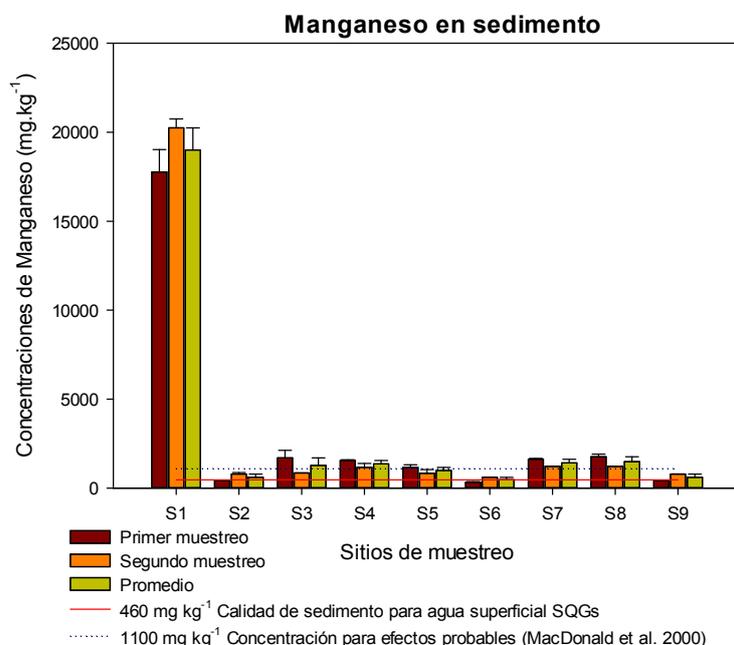


Figura 22. Concentración de manganeso en sedimento

Níquel: Las concentraciones de este metal se muestran en a figura 23, en donde se muestra que en los sitios de muestreo del S1 al S8, el intervalo de las concentraciones fue de 24-30 mg kg⁻¹ valores que rebasan la concentración recomendada de 22.7 mg kg⁻¹ para la aparición de efectos mínimos biológicos (TEC). En el sitio S8 se cuantificó una concentración promedio de 45.3 mg kg⁻¹ valor que excedió la concentración establecida de 36.0 mg kg⁻¹ para la aparición de efectos probables (PEL). En el sitio S1 se obtuvo una concentración promedio de 13.43 mg kg⁻¹, que de acuerdo al valor establecido de 15.9 mg kg⁻¹ para la aparición de efectos mínimos es menor y por lo tanto no representa ningún riesgo para la biota del lugar.

Los resultados obtenidos de níquel en sedimento, concuerdan con lo obtenido en agua, las mayores concentraciones se encuentran en el primer muestreo. El níquel como el resto de los metales estudiados se unen a los sedimentos,

particularmente a la materia orgánica, sin embargo puede retornar al medio acuático, ello dependiendo directamente del pH y la temperatura del agua o bien de la presencia de otros contaminantes como quelantes. Es por ello que las concentraciones encontradas, representan un riesgo para la vida acuática de los sitios estudiados. Romic y Romic (2003) así como Hawa Bibi *et al.*, (2007) reportaron que las zonas antropogénica, así como la combustión y residuos tanto domésticos y municipales incrementen las concentraciones de Ni.

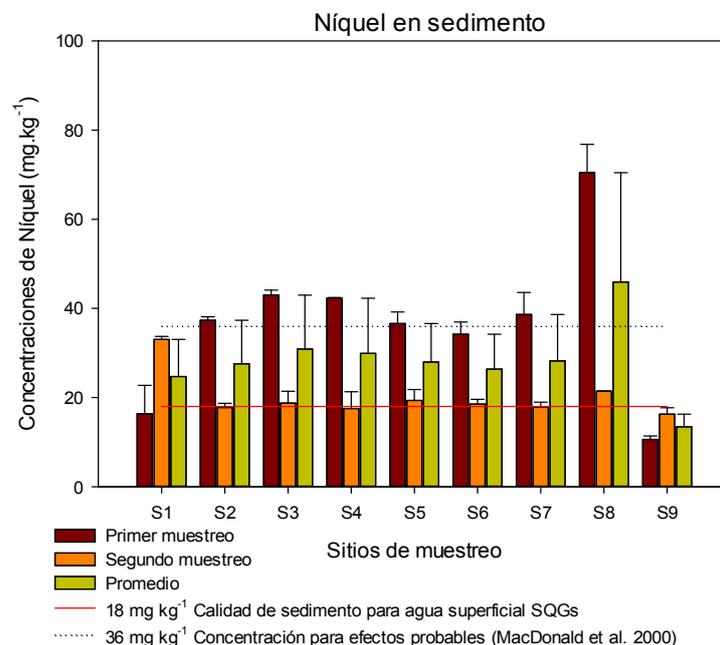


Figura 23. Concentración de níquel en sedimento

Plomo: es uno de los elementos tóxicos y potencialmente peligroso, es uno de los más importantes componente de las emisiones de los vehículos ocasionando contaminación en aire, agua y suelo (Saeedi *et al.*, 2009). Las concentraciones promedio de este metal para todos los sitios de muestreo se cuantificaron entre 29.0 a 57.7 mg kg⁻¹ como lo muestra la figura 24. De acuerdo con las guías de calidad para sedimento en donde recomiendan que la concentración de plomo no deben ser superiores a 35.8 mg kg⁻¹, los sitios S1 al S4 y S8 sobrepasan la concentración recomendada ya que se cuantificaron

concentraciones de 36 a 57 mg kg⁻¹, con dichos valores la biota del lugar podría presentar algún efecto adverso, representando un riesgo para el ecosistema.

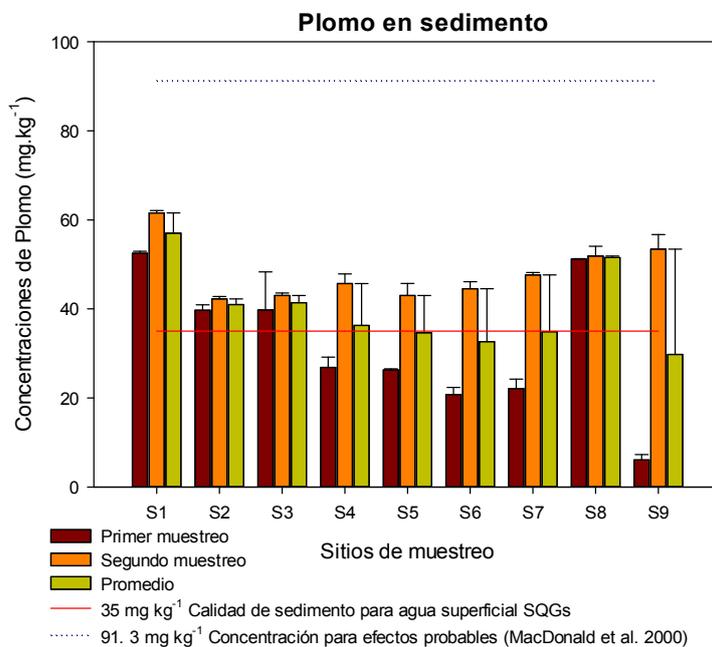


Figura 24. Concentración de plomo en sedimento

Zinc: En la figura 25 se muestra que las concentraciones de este metal en los sitios de muestro S3, S4, S5 Y S8, rebasan el límite establecido en la Guía de Calidad para sedimentos en donde se indica que la concentración máxima para no causar algún efecto adverso es de 123 mg kg⁻¹. Canli y Atli, (2003) reportan que el zinc es un metal que los peces requieren en concentraciones traza, ya que son esenciales en el metabolismo de los organismos acuáticos, que los toman a partir de agua, alimentos y sedimentos. Así mismo mencionan que altas concentraciones de metales esenciales o no esenciales en un cuerpo de agua puede causar posibles alteraciones en el desarrollo del pez tales como efectos en el tamaño y en la población.

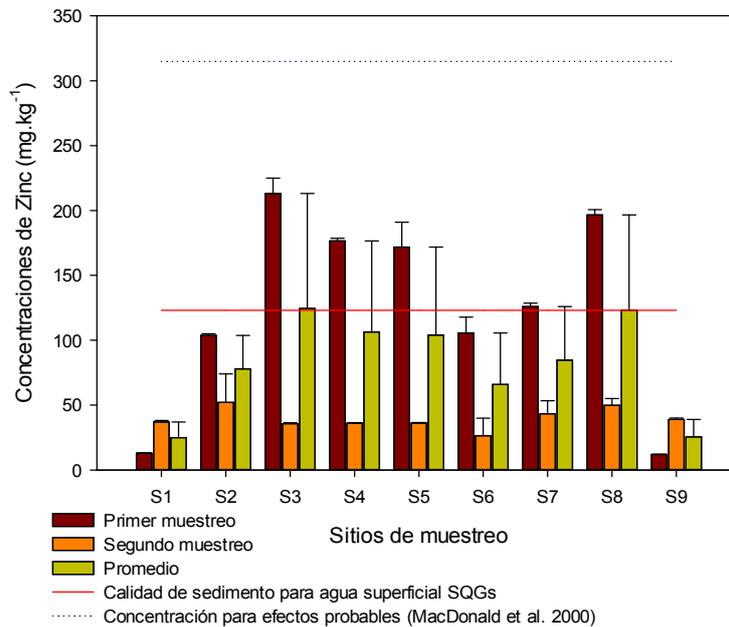


Figura 25. Concentración de zinc en sedimento

7.3.2.1. Biodisponibilidad

Las fracciones de metales en muestras de sedimento se representan en la figura 26. Cada fracción (F1) metal en forma de iones intercambiables y carbonatos, (F2) metal asociado a óxidos de hierro y manganeso, (F3) metal ligado a la materia orgánica y (F4) metal en la fase residual o litogénica, se presentan como el porcentaje de la suma de todas las fracciones. La especiación de los elementos traza mostró patrones de distribución similares para cada sitio de muestreo. El elemento aluminio se asocia principalmente a la fracción residual o litogénica (28-55 %), seguido por la fracción ligada a la materia orgánica (28-48 %), la fracción asociada a los óxidos de hierro y manganeso (31-39 %) y finalmente la fracción asociado a los iones intercambiables y carbonatos (1-3 %). Para Cu, se encontró asociado principalmente a la fracción residual (42-78 %)>fracción ligada a la materia orgánica (15-35 %)>metal asociado a óxidos de Fe/Mn=metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (3-10 %). La asociación mayoritaria para Mn se

encontró en la fase de óxidos de Fe/Mn (20-73 %), seguida de la fase intercambiable (10-67 %), posteriormente la fase de ligada a la materia orgánica y finalmente la fase residual (1-27 %). El Ni se encontró la fase residual (34-61 %)> la fase orgánica/sulfuros (21-35 %)> óxidos de Fe/Mn> intercambiables (5-15 %).

Para el elemento Pb la fracción mayoritaria fue la residual (39-45 %), seguida de la fracción orgánica/sulfuros (18-37 %), fracción óxidos Fe/Mn (13-24 %), fracción iones intercambiables y carbonatos (15-26 %). Finalmente para Zn la fracción de mayor abundancia fue la residual o litogénica (21-65 %), seguida de la fracción orgánica/sulfuros 13-43 %), óxidos de Fe/Mn (5-15 %) y iones intercambiables y carbonatos (6-12 %). Las particiones relativamente altas de la fracción intercambiable y óxidos de Fe/Mn, son indicativos de contaminación antropogénica, como se indican en trabajos similares como en el Río Latvian (Klavinš *et al.*, 2000), Río Louro (Figueiras *et al.*, 2004) o el río Danubio (Relić *et al.*, 2005). Así como la fracción residual refleja condiciones geoquímicas (Bird *et al.*, 2005).

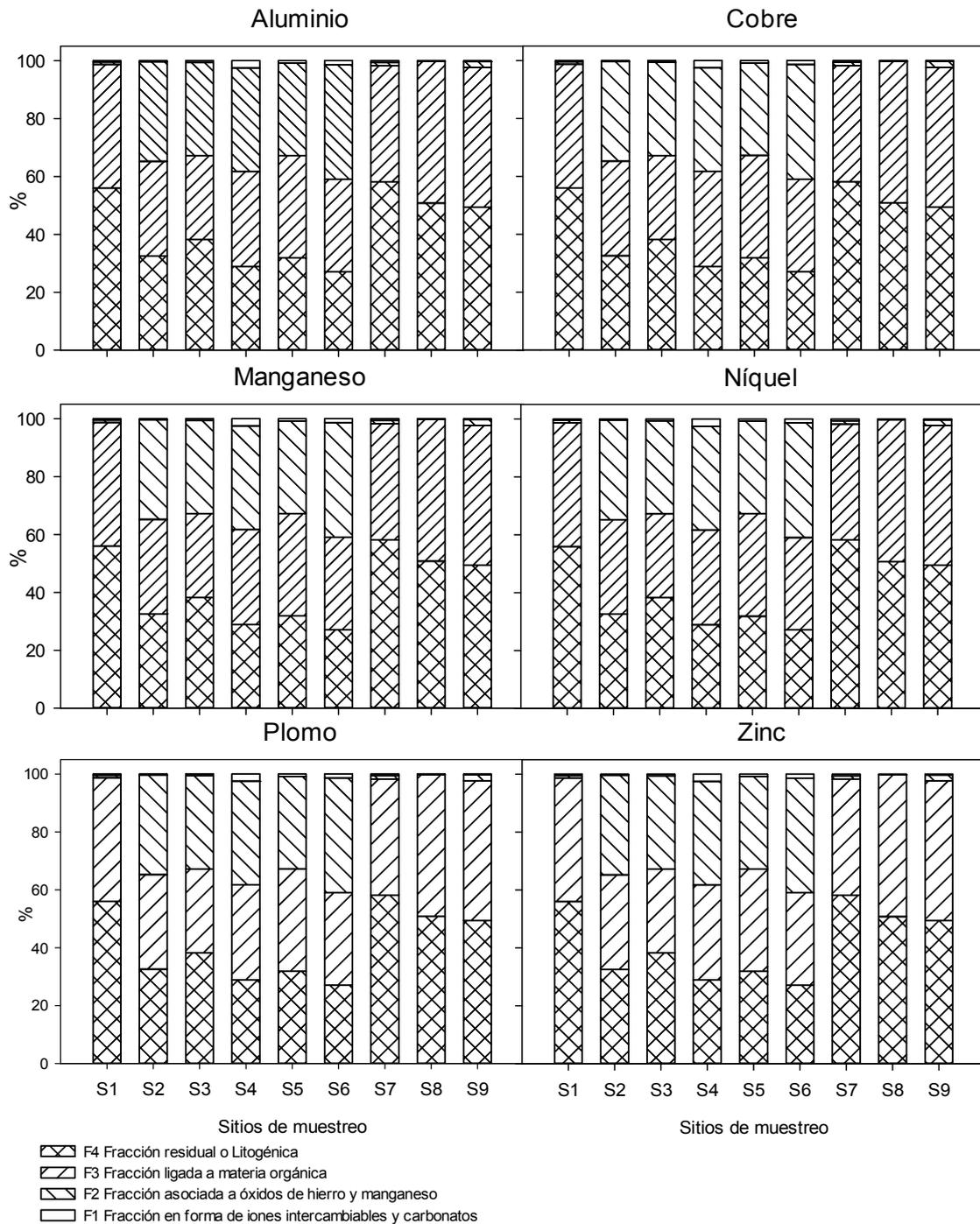


Figura 26. Biodisponibilidad de metales pesados en sedimento

Comparando las concentraciones obtenidas para cada fracción con las guías de calidad de sedimentos (SQGs) para protección de la vida acuática, propuestos por Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2001) y la

Administración Nacional de Atmósfera y Océanos (NOAA, 2008) (Tabla 11). Se tuvo que para Cu, F1 y F2 se tuvieron valores inferiores al límite de detección ($<3 \text{ mg kg}^{-1}$), de acuerdo con MacDonald *et al.*, (2000), en F3 se encuentran por debajo del nivel de efectos probables y en F4 se tuvieron valores superiores para LEL en los sitios S1-S6 y para el S9 se tuvo un valor mayor que el de la directriz para TEL.

Para Mn los valores para S7 en la F3 excede el límite establecido para LEL, teniendo los demás valores por debajo de este límite.

Para el elemento Ni el 36 % de las muestras indicaron valores menores que el límite de detección ($<4 \text{ mg kg}^{-1}$), el 41 % indicó valores menores para LEL, el 14 % mostraron valores mayores para TEL y el 9 % de las muestras excedieron el límite establecido para el límite de la concentración traza para efectos probables (TEC). Romic y Romic (2003) indicaron que actividades antropogénicas, como la combustión, contribuyen al incremento en las concentraciones a lo largo de los caminos. Hawa Bibi *et al.*, (2007) reportaron que las altas concentraciones de Ni en sedimento podrían estar relacionadas con residuos municipales y domésticos.

El elemento Pb para los sitios S2, S4-S7 para F1 y F2 el valor obtenido fue menor que el límite de detección ($<10 \text{ mg kg}^{-1}$), mientras que para los demás sitios se tuvieron concentraciones menores que el límite para LEL, para F3 el sitio S2 tuvo valor $<LD$; los sitios S1, S4-S9 mostraron valores inferiores que LEL y el sitio S3 tuvo un valor mayor que el límite de LEL. Para F4 los sitios S2, S4-S9 tuvieron valores inferiores al establecido para LEL y los valores para los sitios S1 y S3 excedieron el límite para TEC.

Finalmente para el elemento Zn todas las muestras indicaron valores inferiores al límite establecido para LEL.

7.3.3. Metales pesados en peces

Los datos morfométricos de los peces colectados en los puntos de muestreo se indican en la tabla 12.

Tabla 12. Datos morfométricos de los peces *Xiphophorus birchmanni*

Punto de muestreo	Peso promedio (gr)	Longitud promedio (cm)
S1	0.78	4.1
S2	1.22	4.4
S3	2.35	5.0
S4	1.65	4.8
S5	1.48	4.4
S6	1.76	4.0
S7	2.44	5.3
S8	1.4	4.3
S9	1.82	3.8

Zinc: Las concentraciones determinadas de metales pesados en los peces mostraron la siguiente secuencia $Zn > Pb > Mn > Ni$. Papagiannis *et al.*, (2004) mencionaron que el límite establecido por FAO/WHO para Zn es de 100 mg kg^{-1} en organismos acuáticos, por lo que, el punto de muestreo S4 excedió esta recomendación. Los valores promedio de los puntos de muestreo fueron entre 30 a 101 mg kg^{-1} , siendo el valor más alto del punto S4 (Figura 27). El Zn es un elemento esencial y regulado por mecanismos fisiológicos en la mayoría de los organismos. Sin embargo, se le asocia en altas concentraciones con riesgos a la salud, por lo tanto es importante conocer las concentraciones en peces debido a su posición en la cadena trófica (Amundsen *et al.*, 1997). Las concentraciones de Zn en peces se asocian con el sustrato que contiene el alimento que posteriormente es incorporado a través del tracto digestivo (Weber *et al.*, 2013).

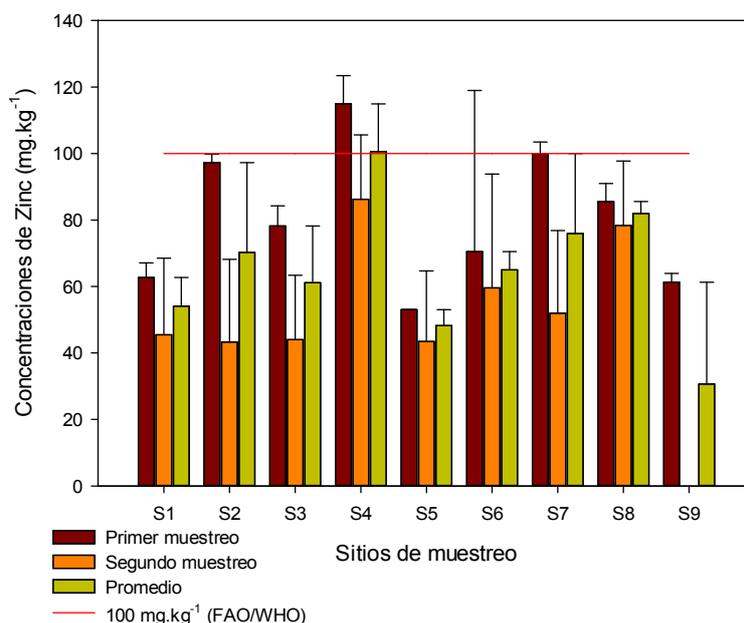


Figura 27. Concentración de zinc en tejido de peces

Plomo: Las concentraciones de plomo tuvieron valores entre 20 a 93 mg kg⁻¹, quedando los puntos de muestreo en el siguiente orden: S9<S5<S3<S1<S6<S8<S4<S2<S7 (Figura 28), comparando con las concentraciones determinadas en *Oreochromis mossambicus* (8.4 ± 0.60 mg kg⁻¹ d.w.) por Arain *et al.*, (2008), las concentraciones determinadas en *Xiphophorus* fue mayor para los peces colectados en todos los sitios.

En las figuras 28, 29 y 30 se representan las concentraciones obtenidas de Mn, Ni y plomo, para los tres elementos se obtuvieron concentraciones superiores a las establecidas para ingesta diaria recomendada por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1996). Lo que nos indica que si se consume frecuentemente los peces *Xiphophorus*, estaríamos exponiendo la salud de la población del lugar así mismo las concentraciones obtenidas podrían ocasionar la muerte de los peces ocasionando disminución de las especie endémica de los sitios en estudio.

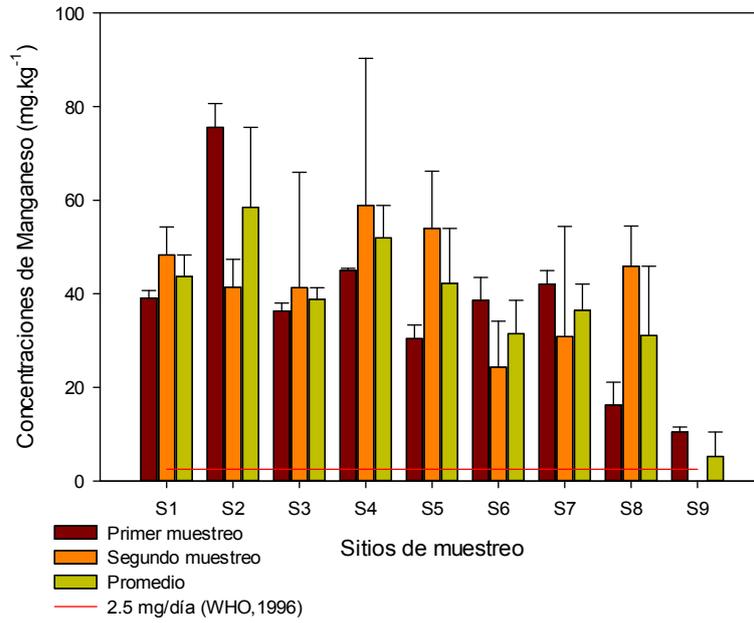


Figura 28. Concentración de manganeso en tejido de peces

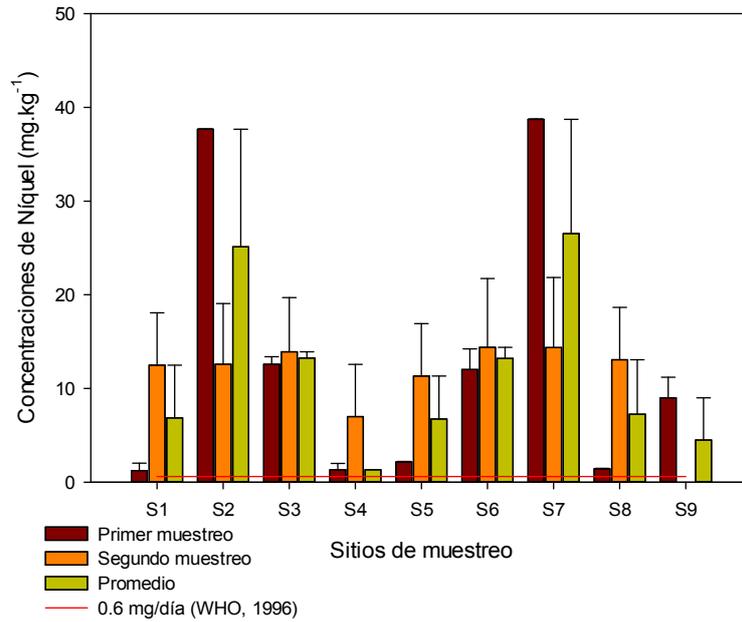


Figura 29. Concentración de Níquel en tejido de peces

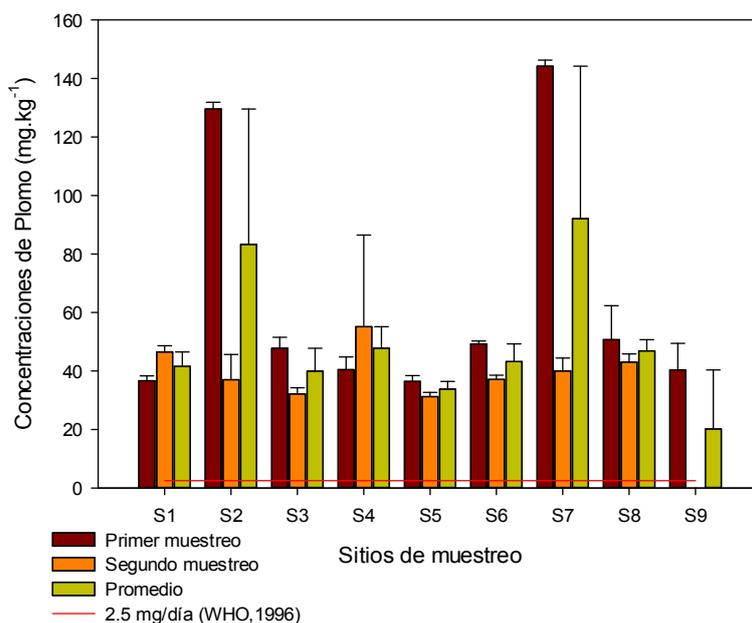


Figura 30. Concentración de plomo en tejido de peces

7.4. Resultados de plaguicidas

7.4.1. Herbicidas paraquat y diquat

Al obtener espectros de masas para los estándares de los herbicidas paraquat (PQ) y diquat (DQ) se identificaron las transiciones de masas detectando así el ion precursor e hijo, energía de colisión requerida y tiempo de retención, los cuales se indican en la tabla 13. Estos parámetros que se integraron al método para la detección de los herbicidas en muestras.

Tabla 13. Transición de masas para los herbicidas detectados en el UPLC

Agroquímico	Ion Molecular	Transiciones MS/MS			Energía de Colisión (V)	Tiempo de retención (min)
		Ion Precursor (gr gr.mol ⁻¹)	Ion Hijo			
Paraquat	93	92.96	171.11	85.00	0.5	4.43
Diquat	183	184.07	158.49	157.98	0.5	4.30

7.4.2. Herbicidas PQ y DQ en agua

En la tabla 14 se indican las respuestas obtenidas de agua, para la curva estándar del PQ y DQ, así como el coeficiente de determinación del modelo (r^2) el cual es muy cercano a la unidad, por lo tanto la curva es válida. Las concentraciones utilizadas fueron 0.01 (P1), 0.015 (P2), 0.02 (P3), 0.03 (P4), 0.05 (P5), 0.075 (P6) y 0.10 (P7) mg L⁻¹. Para verificar que la recuperación del PQ y DQ fue efectiva se realizó por triplicado la fortificación en muestras de agua con dos concentraciones conocidas (15 y 50 µg L⁻¹) de la curva de calibración. Los puntos fueron P2 y P5 (los cromatogramas se muestran en la figura 31, que a su vez se identifican con 15F y 50F).

Tabla 14. Alturas de PQ y DQ de la curva estándar

Concentración (µg L ⁻¹)	Altura (respuesta)	
	Paraquat	Diquat
10	2330632	96163
15	3567051	159102
20	4322226	251336
30	5541159	390952
50	7343466	609522
75	9297571	450199
100	11981920	433434
r^2	0.9953	0.9960

Las alturas correspondientes para cada punto y réplica así como los porcentajes de recuperación para las concentraciones de 15 y 50 µg L⁻¹ se indican en la tabla 15.

Tabla 15. Porcentajes de recobro de muestras fortificadas

Punto de Fortificación	PQ	DQ
15F	47.34	166.87
50F	96.07	61.36

Quantify Compound Report MassLynx 4.1 SCN810

Page 3 of 36

Dataset: C:\MassLynx\Miriam.PRO\Quats2.qld

Last Altered: Friday, January 31, 2014 16:31:09 Central Standard Time (Mexico)

Printed: Friday, January 31, 2014 16:37:39 Central Standard Time (Mexico)

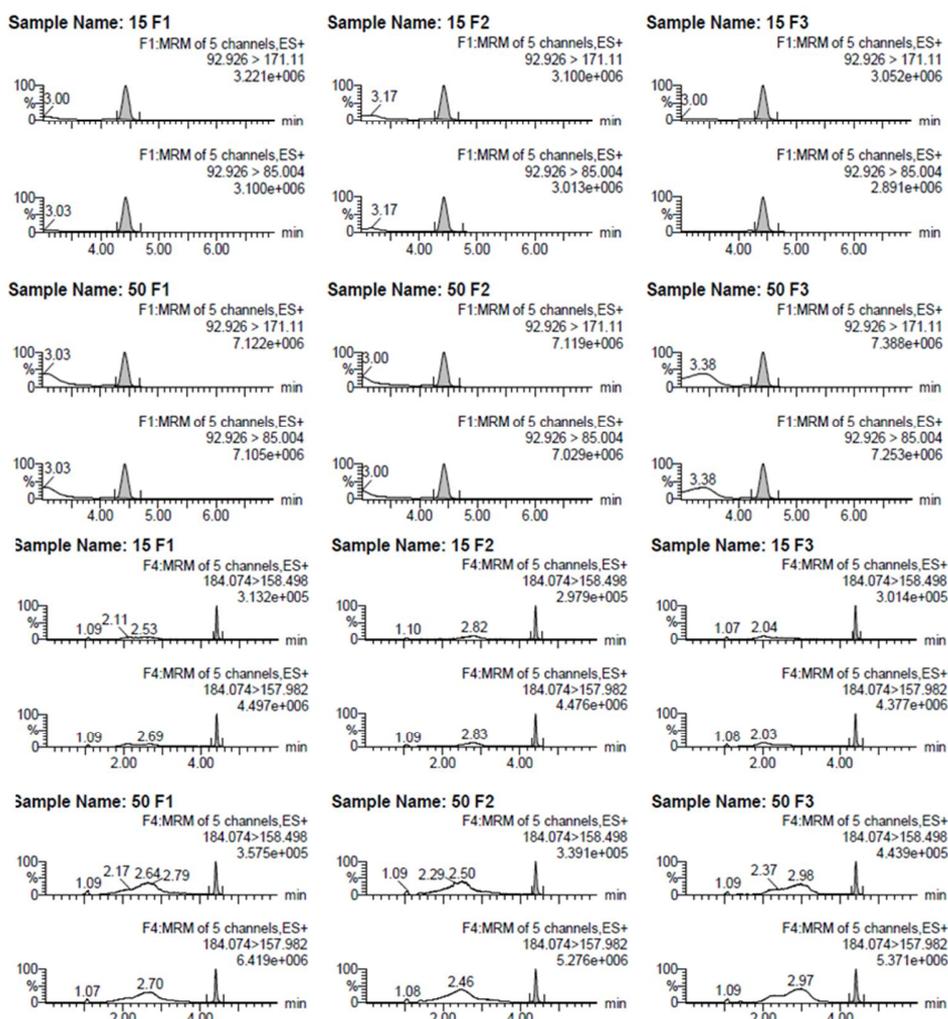


Figura 31. Cromatogramas de PQ y DQ en muestras fortificadas

Los criterios establecidos en las Guías para los requerimientos para el desarrollo de métodos, indican que el porcentaje de recuperación permitido es entre 60-115 (AOAC, 2012), por lo que, los porcentajes obtenidos en los puntos indicados para PQ y DQ fueron aceptables para la concentración de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Al obtener porcentajes de recuperación aceptables, se prosiguió con la metodología para muestras. Las respuestas del análisis de muestra en agua fueron menores al límite de detección del equipo (PQ=3 $\mu\text{g L}^{-1}$ y DQ= 4 $\mu\text{g L}^{-1}$). Por lo anterior se concluye que si bien no se pudieron cuantificar concentraciones de los herbicidas que se estudiaron, ello no descarta completamente que no se encuentren presentes.

7.4.3. Herbicidas PQ y DQ en sedimento

Las respuestas obtenidas para PQ y DQ no permitieron obtener una linealidad del método, actualmente no existe una metodología propuesta para el análisis de estos contaminantes en muestras de sedimento, sin embargo el resultado sugiere que es necesario desarrollar una metodología para el análisis de estos de estos herbicidas PQ y DQ.

7.5. Micronúcleos

Una vez realizados los frotis de las células branquiales se procedió a la identificación de los MN en el conteo de 1,000 eritrocitos en interface utilizando un microscopio óptico con aumento de 100x, aplicando los criterios descritos por Zalacain *et al.*, (2005) (Figura 32).

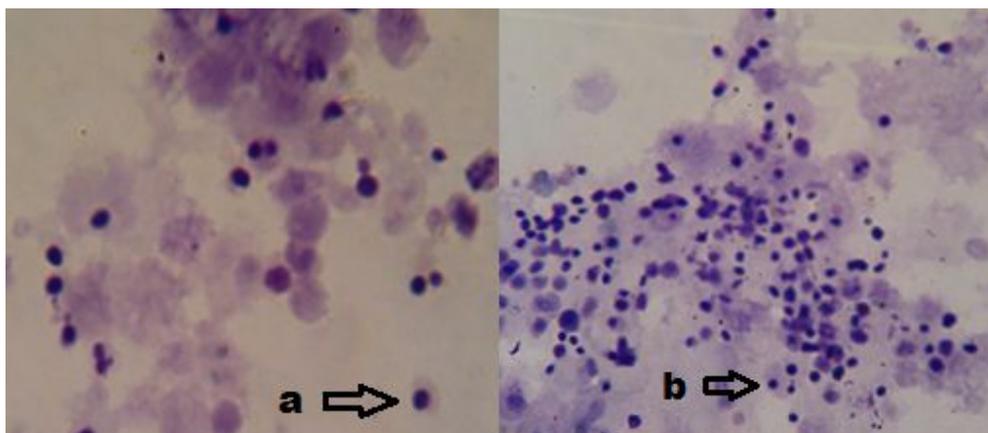


Figura 32. Identificación de Micronúcleos en células branquiales. a) Eritrocitos policromáticos b) Micronúcleos

Los resultados individuales de fMPCE se presentan en la tabla 16, los valores obtenidos se podrían considerar como negativos ya que la fMPCE comparando con el control negativo reportados por García-Nieto *et al.*, (2014), Salvagi *et al.*, (2011), si hubieran existido concentraciones elevadas de contaminantes se esperaría encontrar valores para fMPCE entre 70-104.2 que son valores de un control positivo para los elementos de Pb, Cr, Cd y Ni, (García-Nieto *et al.*, 2014; Torres-Bugarín *et al.*, 2007).

Tabla 16. Frecuencia de micronúcleos en células branquiales

Sitio	nMPCE	nPCE	fMPCE
S2	11±4	989	1.17
S3	13±6	987	1.96
S5	22±5	976	2.23
S6	16±5	984	1.73
S7	20±6	980	2.08
S9	18±4	982	1.86

Arkhipchuk, *et al.*, mencionan que en presencia de Cd y Cu se presentan efectos citotóxicos en células de varios organismos acuáticos incluidos los peces aunque en concentraciones de (0.1 y 2.5 mg L⁻¹) no fue inducido el efecto genotóxico en crucian carp (*Carassius auratus gibelio*), por lo que en los sitios de estudio que se tuvieron concentraciones menores a 0.1 mg L⁻¹, se corroboró que no son concentraciones para ocasionar un daño citotóxico.

7.6. Correlación de datos

El análisis estadístico multivariado (correlación de Pearson y Análisis de componentes principales) fue utilizado para relacionar los resultados obtenidos entre los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de metales pesados, ya que es una herramienta que reduce y organiza los conjuntos de datos en grupos con características similares sin perder información.

7.6.1. Correlación de Pearson

El análisis de correlación de Pearson se realizó utilizando el software SPSS 18. Los valores de los coeficientes de correlación positivas indican que los cambios provienen de una misma fuente de contaminación y proceso de migración o transformación.

7.6.2. Correlación de Pearson entre parámetros fisicoquímicos

En la tabla 17 se indican los coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos, las correlaciones positivas significativas que se encontraron entre Temp con OD ($r=0.49$), SD con OD, CE, Alk y Dur ($r=0.55, 0.99, 0.97$ y 0.96), OD con CE, Alk y Dur ($r=0.57, 0.58$ y 0.61), CE con Alk y Dur ($r=0.98$ y 0.97), correlaciones que nos indican que los parámetros tienen dependencia entre sí. Los resultados muestran que los sitios S1-S5, tienen temperaturas menores, mismo comportamiento se observa en los parámetros de sólidos disueltos, alcalinidad y dureza; de forma inversa sucede en los sitios S6-S9. Con lo que respecta a la correlación negativa al nivel de significancia $P<0.01$ entre pH con Cloro ($r=-0.53$), en los resultados se puede apreciar que conforme el pH aumenta los cloruros disminuyen.

Tabla 17. Coeficientes de correlación entre parámetros fisicoquímicos

	Temp	pH	SD	OD	CE	Alk	Cloro	Dur	Sulf
Temp	1	0.18	0.36	0.49**	0.38*	0.48*	0.19	0.42*	-0.18
pH		1	0.37	0.39*	0.35	0.29	-0.53**	0.26	-0.01
SD			1	0.55**	0.99**	0.97**	-0.31	0.96**	0.40*
OD				1	0.57**	0.58**	0.08	0.61**	0.48*
CE					1	0.98**	-0.28	0.97**	0.40*
Alk						1	-0.22	0.98**	0.37
Clor							1	-0.17	0.12
Dur								1	0.44*
Sulf									1

Nivel de significancia ** $P < 0.01$. Sólidos disueltos. OD: Oxígeno disuelto. CE: Conductividad eléctrica. Alk; Alcalinidad. Clor: Cloruros. Dur; Dureza. Sulf: Sulfatos

7.6.3. Correlación de parámetros fisicoquímicos con metales pesados en agua

En la tabla 18 se indican las correlación positiva significativa entre Cloro con CrA, NiA (0.78, 0.67), de manera general podemos apreciar que los elementos Cr y Ni presentan el mismo comportamiento que los cloruros disminuyen del S1 a S9, con lo que respecta a las correlaciones negativas significativas entre los siguientes parámetros fisicoquímicos con respecto a los metales pesados Temp con PbA ($r = -0.62$), pH con CuA y NiA ($r = -0.65, -0.55$), OD con PbA ($r = -0.61$), Alk con PbA ($r = -0.49$), Clor con MnA y PbA ($r = -0.78, -0.56$) y Dur con PbA ($r = -0.49$), los resultados de los parámetros fisicoquímicos aumenta de S1 a S9 mientras que las concentraciones de metales pesados en agua disminuyen de S1 a S9.

Tabla 18. Coeficientes de correlación entre parámetros fisicoquímicos y metales pesados en agua

	AIA	CrA	CuA	MnA	NiA	PbA	ZnA
Temp	-0.13	0.32	-0.17	-0.34	-0.14	-0.62**	-0.33
pH	0.07	-0.46*	-0.65**	0.41*	-0.55**	0.08	-0.17
SD	-0.29	0.01	-0.21	-0.09	-0.20	-0.37	-0.21
OD	-0.21	0.27	-0.10	-0.35	0.15	-0.61**	0.14
CE	-0.32	0.04	-0.19	-0.12	-0.17	-0.40*	-0.20
Alk	-0.40*	0.15	-0.11	-0.21	-0.12	-0.49**	-0.21
Clor	0.01	0.78**	0.48*	-0.78**	0.67**	-0.56**	0.39*
Dur	-0.42*	0.20	-0.10	-0.27	0.001	-0.49**	-0.11
Sulf	-0.26	0.27	0.21	-0.35	0.39*	-0.32	0.31

Nivel de significancia ** P<0.01.

7.6.4. Correlación de parámetros fisicoquímicos con metales pesados en sedimento

Las correlaciones positivas significativas entre los parámetros fisicoquímicos con metales pesados en sedimento fueron: Temp con NiS y ZnS ($r= 0.65, 0.56$) Clor con AIS ($r=0.66$) y las correlaciones negativas significativas se presentaron entre pH con MnS ($r= -0.51$) Sulf con PbS ($r= -0.57$) (Tabla 19).

Tabla 19. Coeficientes de correlación entre parámetros fisicoquímicos y metales pesados en sedimento

	AIS	CrS	CuS	MnS	NiS	PbS	ZnS
Temp	0.24	0.21	-0.18	-0.25	0.65**	0.07	0.56**
pH	-0.36	0.36	-0.12	-0.51**	-0.21	0.07	-0.08
SD	-0.14	-0.08	-0.14	-0.42*	-0.07	-0.37	-0.11
OD	0.15	-0.09	0.39*	-0.28	0.09	-0.24	0.15
CE	-0.13	-0.1	-0.11	-0.43*	-0.04	-0.38*	-0.10
Alk	-0.03	-0.06	-0.11	-0.41*	0.05	-0.40*	-0.004
Clor	0.66**	-0.07	0.19	0.22	0.29	-0.15	0.39*
Dur	-0.01	-0.15	-0.05	-0.36	0.01	-0.45*	-0.04
Sulf	0.14	-0.48*	0.43*	-0.15	-0.33	-0.57**	-0.27

Nivel de significancia ** P<0.01.

7.6.5. Correlación entre parámetros fisicoquímicos y metales pesados en peces

En la tabla 20 se muestran las correlación significativas que se presentaron entre los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de metales pesados en peces. Las correlación positiva fue entre Temp con ZnP ($r=0.50$); y las correlaciones negativa significativas fueron entre SD con MnP ($r= -0.55$), OD con MnP ($r= -0.55$), CE con MnP ($r= -0.57$), Alk con MnP ($r= -0.58$) y Dur con MnP ($r= -0.60$).

Tabla 20. Coeficientes de correlación entre parámetros fisicoquímicos y metales pesados en peces

	MnP	NiP	PbP	ZnP	MN
Temp	-0.10	0.13	0.23	0.50**	-0.38*
pH	-0.22	0.08	-0.11	-0.06	0.06
SD	-0.55**	0.29	0.16	-0.13	0.29
OD	-0.55**	-0.05	-0.01	0.18	-0.14
CE	-0.57**	0.26	0.13	-0.12	0.27
Alk	-0.58**	0.21	0.14	-0.05	0.24
Clor	0.17	0.07	0.28	0.36	-0.36
Dur	-0.60**	0.23	0.19	-0.03	0.19
Sulf	-0.438*	0.23	0.22	-0.04	0.12

Nivel de significancia ** $P<0.01$.

7.6.6. Correlación de metales pesados en agua

En la tabla 21 se muestran las correlaciones entre los metales pesados en agua las correlaciones positivas significativas fueron: AIA con MnA ($r= 0.50$), CrA con NiA ($r= 0.71$), CuA con NiA ($r=0.55$), MnA con PbA ($r= 0.85$) y NiA con ZnA ($r= 0.75$); y las correlaciones negativas obtenidas fueron: AIA con CrA ($r= -0.49$), CrA con MnA y PbA ($r= -0.97$, -0.83) y MnA con NiA ($r= -0.70$).

Tabla 21. Coeficientes de correlación entre metales pesados en agua

	AIA	CrA	CuA	MnA	NiA	PbA	ZnA
AIA	1	-0.49**	-0.24	0.50**	-0.311	0.47*	0.008
CrA		1	0.47*	-0.97**	0.71**	-0.83**	0.20
CuA			1	-0.47*	0.55**	-0.22	0.41*
MnA				1	-0.70**	0.85**	-0.23
NiA					1	-0.33	0.75**
PbA						1	0.07
ZnA							1

Nivel de significancia ** $P < 0.01$.

7.6.7. Correlación entre metales pesados en agua y sedimento

En la tabla 22 se indican las correlaciones entre las concentraciones de metales pesados en agua y sedimento. Las correlaciones positivas significativas fueron entre AIA con PbS ($r = 0.67$), CrA con AIS y ZnS ($r = 0.88, 0.61$), MnA con PbS ($r = 0.54$), NiA con CuS ($r = 0.58$), PbA con PbS ($r = 0.54$), ZnA con CuS y MnS ($r = 0.60$ y 0.49); y las correlaciones negativas fueron: CrA con PbS ($r = -0.55$), MnA con AIS y ZnS ($r = -0.81, -0.54$) PbA con AIS y ZnS ($r = -0.74, -0.62$).

Tabla 22. Coeficientes de correlación entre metales pesados en agua y sedimento

	AIS	CrS	CuS	MnS	NiS	PbS	ZnS
AIA	-0.40*	0.08	-0.20	0.34	-0.20	0.67**	-0.23
CrA	0.88**	0.03	0.26	-0.07	0.48*	-0.55**	0.61**
CuA	0.33	-0.32	0.33	0.37	0.03	-0.17	-0.01
MnA	-0.81**	0.06	-0.28	0.10	-0.45*	0.54**	-0.54**
NiA	0.48*	-0.36	0.58**	0.37	0.04	-0.39*	0.09
PbA	-0.74**	-0.11	-0.12	0.41*	-0.47*	0.54**	-0.62**
ZnA	-0.02	-0.40*	0.60**	0.49**	-0.38	-0.09	-0.34

Nivel de significancia ** $P < 0.01$.

7.6.8. Correlación entre metales pesados en agua y peces

En la tabla 23 se indican los coeficiente de correlación obtenidos entre las concentraciones de metales pesados en agua y peces. La correlación positiva significativa fue AIA con MnP ($r= 0.52$) y la correlación negativa fue PbA con ZnP ($r= -0.53$).

Tabla 23. Coeficientes de correlación entre metales pesados en agua y peces

	MnP	NiP	PbP	ZnP	MN
AIA	0.52**	0.35	0.12	-0.22	-0.24
CrA	-0.16	0.01	0.31	0.44*	-0.13
CuA	-0.08	-0.29	-0.05	0.08	0.14
MnA	0.19	-0.03	-0.33	-0.47*	0.13
NiA	-0.30	-0.19	0.007	-0.005	-0.35
PbA	0.27	-0.08	-0.30	-0.53**	0.005
ZnA	-0.38	-0.28	-0.30	-0.32	-0.38*

Nivel de significancia ** $P < 0.01$.

7.6.9. Correlación entre metales pesados en sedimento

Las correlaciones entre las concentraciones de los metales pesados que se determinaron en sedimento se indican en la tabla 24. Las correlaciones positivas significativas fueron: AIS con NiS y ZnS ($r= 0.50, 0.76$), CrS con ZnS ($r= 0.55$), MnS con PbS ($r=0.54$) y NiS con ZnS ($r= 0.86$), lo que nos indica que las distribución de estos metales podrían tener en común el mismo origen (Ioannides *et al.*, 2014); las correlaciones negativas significativas solamente se tuvo AIS con PbS ($r= -0.52$)

Tabla 24. Coeficientes de correlación entre metales pesados en sedimento

	AIS	CrS	CuS	MnS	NiS	PbS	ZnS
AIS	1	0.28	0.13	-0.17	0.50**	-0.52**	0.76**
CrS		1	-0.33	-0.40*	0.31	0.04	0.55**
CuS			1	0.19	0.02	-0.13	0.02
MnS				1	-0.04	0.54**	-0.29
NiS					1	0.16	0.86**
PbS						1	-0.10
ZnS							1

Nivel de significancia ** $P < 0.01$.

7.6.10. Correlación entre metales pesados en sedimento y peces

Las correlaciones positivas significativas que se presentaron entre las concentraciones de metales pesados y peces fueron AIS con ZnP ($r=0.54$) NiS con ZnP ($r= 0.56$) ZnS con ZnP ($r= 0.56$); y las correlaciones negativas fueron: CuS con MnP y NiP($r= -0.54, -0.49$) (Tabla 25).

Tabla 25. Coeficientes de correlación entre metales pesados en sedimento y peces

	MnP	NiP	PbP	ZnP	MN
AIS	0.04	0.02	0.30	0.54**	0.02
CrS	0.20	0.07	-0.004	0.04	0.11
CuS	-0.54**	-0.49**	-0.40*	-0.18	-0.26
MnS	0.13	-0.19	-0.10	-0.19	-0.42*
NiS	0.10	0.03	0.32	0.56**	-0.33
PbS	0.37	-0.08	-0.11	-0.08	-0.39*
ZnS	0.08	0.002	0.24	0.56**	-0.15

Nivel de significancia ** $P < 0.01$.

7.6.11. Correlación entre metales pesados en peces.

En la tabla 26 se muestran los coeficientes de correlación obtenidos entre las concentraciones de metales pesados en los peces, NiP con PbP ($r=0.86$) y PbP con ZnP ($r= 0.57$).

Tabla 26. Coeficientes de correlación entre metales pesados peces

	MnP	NiP	PbP	ZnP	MN
MnP	1	0.41*	0.46*	0.39*	0.02
NiP		1	0.86**	0.23	-0.01
PbP			1	0.57**	-0.02
ZnP				1	-0.07
MN					1

Nivel de significancia ** $P < 0.01$.

7.7. Análisis de componentes principales

En términos simples el ACP es una técnica de reducción de datos mediante la generación de nuevas variables (componentes o factores) que son calculados a partir de combinaciones lineales de las variables originales. El primer componente principal, representa la mayor variabilidad de los datos y puede haber un número infinito de nuevos factores, que cada uno representa una menor variabilidad de los datos al anterior (Webster, 2001). En la tabla 27 se presentan los valores propios para cada componente, el porcentaje de la varianza y el porcentaje acumulativo de la varianza, en donde los primeros tres componentes extraídos fueron conservados ya que tuvieron un valor propio total mayor a 1, criterio propuesto por Kaiser, (1958). Los 3 primeros componentes explican el 65 % de la varianza total.

Tabla 27. Valores del porcentaje de la varianza y porcentaje acumulativo de la varianza para el análisis factorial.

Componente	Varianza total explicada		
	Total	Autovalores iniciales	
		% de la varianza	% acumulado
1	7.52	26.85	26.85
2	6.04	21.58	48.43
3	4.76	16.99	65.42

ACP ha sido aplicado para indicar si la procedencia de los metales pesados es de origen litogénico o antropogénico (Zheng *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2010; Yi *et al.*,

2011). Las cargas factoriales correlacionan los componentes con las variables, que representan la información más importantes sobre el que se basa la interpretación de los componentes. En la tabla 28 se muestran cargas para los 3 primeros componentes rotados, utilizando el método de rotación varimax de Kaiser; donde son aplicados los criterios de fuerte, moderada y débil al referirse al valor absoluto al componente de carga >0.75, 0.75-0.5 y 0.5 respectivamente (Wu *et al.*, 2014).

De acuerdo con estos criterios, los elementos que tienen una mayor carga factorial para el componente 1 son: Al, Zn y Ni en sedimento así como Cr en agua, seguido de temperatura, cloruros y Zn en peces; para el componente 2, los parámetros que presentan un fuerte carga son: Alk, Dur, SD, CE; los que presentan una moderada carga son: OD y MnP Figura 33. Estos resultados indicaron que podrían tener el mismo origen antropogénico los elementos del componente 1.

Tabla 28. Matriz de componentes rotados

	Matriz de componentes rotados						
	Componente			Componente			
	1	2	3	1	2	3	
AlS	0.90	-0.13	0.14	Dur	0.07	0.97	0.04
ZnS	0.89	-0.09	-0.24	MnP	0.03	-0.64	-0.41
CrA	0.87	0.10	0.31	NiP	0.01	0.16	-0.06
NiS	0.76	0.03	-0.37	MnA	-0.84	-0.19	-0.36
Clor	0.66	-0.24	0.42	PbA	-0.83	-0.44	-0.16
ZnP	0.68	-0.06	-0.19	AIA	-0.41	-0.39	-0.02
Temp	0.57	0.47	-0.27	PbS	-0.33	-0.33	-0.33
NiA	0.38	-0.08	0.72	pH	-0.26	0.28	-0.03
PbP	0.33	0.11	-0.08	MnS	-0.24	-0.32	0.18
CrS	0.32	-0.23	-0.41	MN	-0.18	0.14	-0.35
CuA	0.24	-0.10	0.21	ZnA	-0.13	-0.13	0.83
OD	0.27	0.63	0.43	SD	-0.08	0.96	-0.05
CuS	0.11	-0.02	0.69	CE	-0.05	0.97	-0.04
Alk	0.07	0.98	-0.08	Sulf	-0.02	0.42	0.68

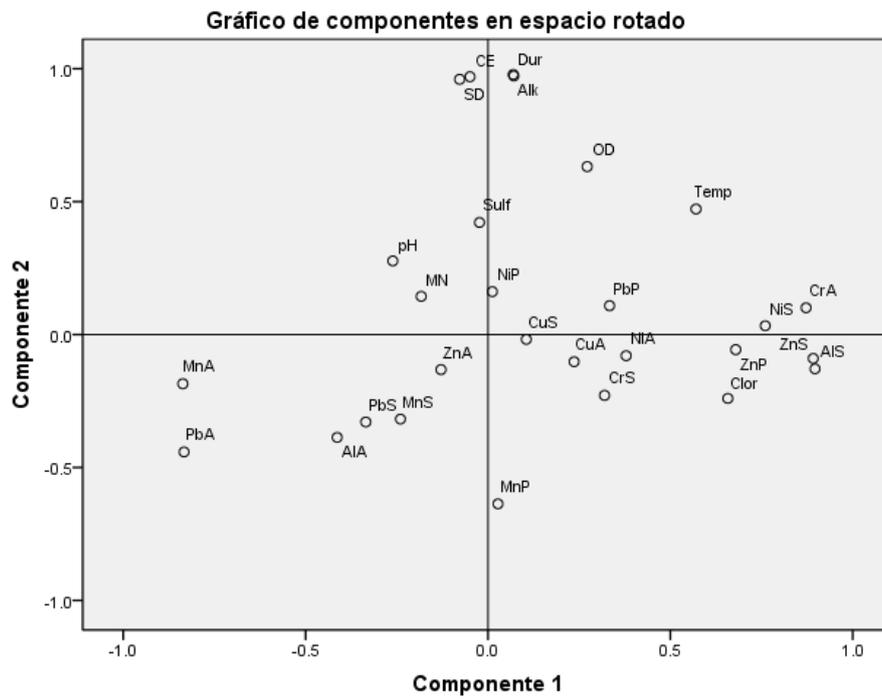


Figura 33. Componentes rotados para ACP

8. Conclusiones

Los parámetros físicos y químicos evaluados indican que en los sitios de los cuerpos de agua estudiados, las actividades antropogénicas aún no tienen un impacto relevante.

Los tres ríos analizados muestran pH elevado, sin embargo los valores encontrados son congruentes con los suelos de la zona, donde predomina el suelo calcáreo.

Los parámetros de pH y temperatura son muy relevantes debido a que las variaciones de éstos ya sea de manera natural o antropogénica, pueden inducir la variabilidad de los parámetros como oxígeno disuelto, alcalinidad y dureza, entre otros.

Se cuantificaron concentraciones de Al, Cr, Mn, Ni y Pb superiores a los límites establecidos por los Criterios Ecológicos para la calidad de agua, para uso como fuente de abastecimiento para agua potable, así como para protección de la vida acuática.

Los resultados indicaron la presencia iones intercambiables y carbonatos de Mn, Ni y Pb (F1), lo que representa un riesgo de contaminación debido a la liberación de metales al agua bajo condiciones naturales, sin embargo aunque las concentraciones de los elementos mencionados no son altas para causar un efecto agudo, es importante recordar que dichos elementos podrían bioacumularse y biomagnificarse.

Las concentraciones de los metales analizados en peces *Xiphophorus birchmanni*, *malinche* y peces híbridos en algunos casos exceden límites establecidos para ingesta diaria recomendada.

No se detectaron concentraciones de los herbicidas paraquat y diquat analizados en muestras de agua y sedimento.

El análisis de micronucleos indica que no existe daño genotípico de los peces derivado de las concentraciones de los metales estudiados.

Este trabajo es el primer estudio realizado en ríos de la Huasteca Hidalguense, lo cual constituye el fundamento para la toma de decisiones científicas, sociales y normativas en relación a la conservación de la calidad de los ríos y de la biota acuática endémica de la zona de estudio.

9. Bibliografía

- Ackermann, F. (1980).** A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*. **1**: 518-527.
- Aguilar-Martínez, J. (2007).** Determinación de pesticidas organoclorados en *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758 del lago de Tecocomulco, Hidalgo. Tesis. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. UAEH.
- Aiyesanmi, A. F. y G. A. Idowu (2012).** Organochlorine pesticides residues in soil of cocoa farms in Ondo State Central District, Nigeria. *Environment and Natural Resources Research*. **2**: 65.
- Akbulut, A. y N. Akbulut (2010).** The study of heavy metal pollution and accumulation in water, sediment, and fish tissue in Kızılırmak River Basin in Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. **167**: 521-526.
- Al-Sabti, K. (1986).** Clastogenic effects of five carcinogenic/mutagenic chemicals on the cells of the common carp, *cyprinus carpio* L. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*. **85**: 5-9.
- Al-Sabti, K., M. Franko, B. Andrijanič, S. Knez y P. Stegnar (1994).** Chromium induced micronuclei in fish. *Journal of Applied toxicology*. **14**: 333-336.
- Alonso Castillo, M. L., I. Sánchez Trujillo, E. Vereda Alonso, A. García de Torres y J. M. Cano Pavón (2013).** Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*. **76**: 427-434.
- Aly, W., I. Williams y M. Hudson (2013).** Metal contamination in water, sediment and biota from a semi-enclosed coastal area. *Environmental Monitoring and Assessment*. **185**: 3879-3895.
- Amundsen, P.-A., F. J. Staldvik, A. A. Lukin, N. A. Kashulin, O. A. Popova y Y. S. Reshetnikov (1997).** Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *Science of the Total Environment*. **201**: 211-224.

- Anastassiades, M., S. J. Lehotay, D. tajnbaher y F. J. Schenck (2003).** Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction; for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*. **86**: 412-431.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). (2012).** Official Methods of Analysis of AOAC International. Association of Official Analytical Chemists. 9.
- Arain, M. B., Kazi, T. G., Jamali, M. K., N., Jalbani, Afridi, H. I. y Baig J. A. (2008).** Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*. **154**: 998-1006.
- Arkhipchuk, V.V. y Garanko N.N., (2005).** Using the nucleolar biomarker and the micronucleus test on in vivo fishfin cells. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **62**: 42-52
- Atli, G. y M. Canli (2003).** Natural Occurrence of Metallothionein-Like Proteins in the Liver of Fish *Oreochromis niloticus* and Effects of Cadmium, Lead, Copper, Zinc, and Iron Exposures on Their Profiles. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **70**: 619-627.
- Barrenetxea, O. C.; Pérez S. A.; González D. M. N.; Rodríguez V. F. J. y Alfayete B. J. N. (2004).** Contaminación del agua. Contaminación ambiental: una visión desde la química, Editorial Thomson, México D. F. México. 3: 14.
- Baršienė, J., V. Dedonytė, A. Rybakovas, L. Andreikėnaitė y O. K. Andersen (2006).** Investigation of micronuclei and other nuclear abnormalities in peripheral blood and kidney of marine fish treated with crude oil. *Aquatic Toxicology*. **78**: 99-104.
- Basha, P. S. y Rani, A. U. (2003).** Cadmium-induced antioxidant defense mechanism in freshwater teleost *Oreochromis mossambicus* (Tilapia). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **56**: 218-221.
-

- Belenguer, V., F. Martínez-Capel, A. Masiá y Y. Picó (2014).** Patterns of presence and concentration of pesticides in fish and waters of the Júcar River (Eastern Spain). *Journal of Hazardous Materials*. **265**: 271-279.
- Bettiol, C., L. Stievano, M. Bertelle, F. Delfino y E. Argese (2008).** Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. *Applied Geochemistry*. **23**: 1140-1151.
- Bird, G., P. A. Brewer, M. G. Macklin, M. Serban, D. Balteanu y B. Driga (2005).** Heavy metal contamination in the Arieș river catchment, western Romania: Implications for development of the Roșia Montană gold deposit. *Journal of Geochemical Exploration*. **86**: 26-48.
- Bolognesi, C. y Hayashi M. (2011).** Micronucleus assay in aquatic animals. *Mutagenesis*. **26**: 205-213.
- Bombail, V., D. Aw, E. Gordon y J. Batty (2001).** Application of the comet and micronucleus assays to butterfish (*Pholis gunnellus*) erythrocytes from the Firth of Forth, Scotland. *Chemosphere*. **44**: 383-392.
- Bradl, H. (2005).** Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation: Origin, Interaction and Remediation. 1, 4. 12, 98-128, 137-142.
- Buenfil-Rojas, M. y Flores-Cuevas N. (2007).** Determinación de metales pesados (As, Cd, Hg y Pb) presentes en el Río Hondo, Quintana Roo. VI Congreso Internacional y XII Nacional de Ciencias Ambientales, Chihuahua, México. 435-439.
- Canli, M., Atli G. 2003.** The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*. 121:129-136
- Carabias, J., R. Landa, J. C. Moctezuma y P. Martínez (2005).** Agua, Medio Ambiente y Sociedad: Hacia la Gestión Integral de Los Recursos Hídricos en México. Ed. Universidad Nacional Autónoma de México, Colegio de México, Fundación Gonzalo Río Arronte.

- Çavaş, T. y S. Ergene-Gözükara (2005).** Micronucleus test in fish cells: a bioassay for in situ monitoring of genotoxic pollution in the marine environment. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. **46**: 64-70.
- CCME (2001).** Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables.
- CEAA (2011).** Comisión Estatal de Agua y Alcantarillado. Programa Institucional de Desarrollo Hídrico 2011-2016. Página consultada el 28 de marzo del 2014. En http://siieh.hidalgo.gob.mx/Programas%20Sectoriales/files/programa_institucional_de_desarrollo_hidrico.pdf
- Clearwater, S. J., A. M. Farag y J. S. Meyer (2002).** Bioavailability and toxicity of dietborne copper and zinc to fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. **132**: 269-313.
- CONAGUA (2011).** Estadísticas del agua en México. Comisión Nacional del Agua. **8**, 18-42.
- CONAGUA. (2012).** Atlas Digital de Agua México. Página consultada el 25 de mayo de 2015. <http://www.conagua.gob.mx/atlas/ciclo09.html>.
- Copat, C., G. Arena, M. Fiore, C. Ledda, R. Fallico, S. Sciacca y M. Ferrante (2013).** Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: Consumption advisories. *Food and Chemical Toxicology*. **53**: 33-37.
- Csuros, M and Csaba Csuros. (2002).** *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. London: Lewis Publishers, 368
- Chabukdhara, M. y A. K. Nema (2012).** Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*. **87**: 945-953.
- Chapman, D. V. (1996).** *Water quality assessments: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. C. Hall. **6**: 660.
- Chapman, P. M. y Mann, G. S. (1999).** Sediment Quality Values (SQVs) and Ecological Risk Assessment (ERA). *Marine Pollution Bulletin*. **38**: 339-344.
- Chèvre, N., C. Loepfe, H. Singer, C. Stamm, K. Fenner y B. I. Escher (2006).** Including Mixtures in the Determination of Water Quality Criteria for
-

- Herbicides in Surface Water. *Environmental Science & Technology*. **40**: 426-435.
- Dai, G., X. Liu, G. Liang, X. Han, L. Shi, D. Cheng y W. Gong (2011)**. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and poly chlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China. *Journal of Environmental Sciences*. **23**: 1640-1649.
- Delgadillo López, A. E. (2012)**. Determinación de parámetros fisicoquímicos, estado eutrófico y metales pesados de la laguna de Tecocomulco, Hidalgo; identificación de compuestos quelantes de *Hydrocotyle ranunculoides* L. f.
- Demirak, A., F. Yilmaz, A. Levent Tuna y N. Ozdemir (2006)**. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*. **63**: 1451-1458.
- Duke, S. O. (1990)**. Overview of herbicide mechanisms of action. *Environmental Health Perspectives*. **87**: 263.
- EFSA (2013)**. Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for mepiquat in oats, wheat and food commodities of animal origin. European Food Safety Authority. **6**: 40.
- Eubank, T. W., V. K. Nandula, D. H. Poston y D. R. Shaw (2012)**. Multiple resistance of horseweed to glyphosate and paraquat and its control with paraquat and metribuzin combinations. *Agronomy*. **2**: 358-370.
- Fabacher, D. L., J. M. Besser, C. J. Schmitt, J. C. Harshbarger, P. H. Peterman y J. A. Lebo (1991)**. Contaminated sediments from tributaries of the Great Lakes: chemical characterization and carcinogenic effects in medaka (*Oryzias latipes*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **21**: 17-34.
- Falcón-Ordaz, J., S. Monks, G. Pulido-Flores y C. Romo-Gómez (2013)**. Análisis de metales pesados en un céstodo de la familia Dilepididae. Estudios científicos en el estado de Hidalgo y zonas aledañas, Volumen II: 59.

- FAO (1997).** Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. Riego y Drenaje. Organización Mundial de la Salud. Roma. Los plaguicidas, en cuanto contaminantes del agua. 4.
- Farkas, A., Erratico C. y Viganò L. (2007).** Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*. **68**: 761-768.
- Feng, J., M. Zhai, Q. Liu, J. Sun y J. Guo (2011).** Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **74**: 2252-2259.
- Fernández-Bringas, L. M., G. Ponce-Vélez, B. Calva, G. Laura, I. H. Salgado-Ugarte, A. V. Botello y G. Díaz González (2008).** Organochlorine pesticides in lacustrine sediments and tilapias of Metztitlan, Hidalgo, Mexico. *Revista de Biología Tropical*. **56**: 1381-1390.
- Fernández-Luqueño, F., F. López-Valdez, P. Gamero-Melo, S. Luna-Suárez, E. N. Aguilera-González, A. I. Martínez, M. García-Guillermo, G. Hernández-Martínez, R. Herrera-Mendoza y M. A. Álvarez-Garza (2013).** Heavy metal pollution in drinking water-a global risk for human health: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*. **7**: 567-584.
- Filgueiras, A. V., I. Lavilla y C. Bendicho (2004).** Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment*. **330**: 115-129.
- Fisher, H. S., Wong, M., Bob B. G., Rosenthal, Gil G. (2006).** Alteration of the chemical environment disrupts communication in a freshwater fish. *Proceedings of the Royal Society B*. **273**: 1187-1193.
- Folmar, L., G. Gardner, J. Hickey, S. Bonomelli y T. Moody (1993).** Serum chemistry and histopathological evaluations of brown bullheads (*Ameiurus nebulosus*) from the Buffalo and Niagara Rivers, New York. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **25**: 298-303.
-

- Fossi, M. C. (1998).** Biomarkers as diagnostic and prognostic tools for wildlife risk assessment: integrating endocrine-disrupting chemicals. *Toxicology and Industrial Health*. **14**: 291-309.
- Gao, X., Chen, C.T.A., 2014.** Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Reseach*. **46**: 1901–1911.
- García-Nieto, E., L. Carrizales-Yañez, L. Juárez-Santacruz, E. García-Gallegos, E. Hernández-Acosta, E. Briones-Corona y O. G. Vázquez-Cuecuecha (2011).** Plomo y Arsénico en la Subcuenca del Alto Atoyac en Tlaxcala, México. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente* **17**: 7-17.
- García-Nieto, E., Juárez-Santacruz, L., García-Gallegos, E., Tlalmis-Zempoalteca, J., Romo-Gómez, C., Torres-Dosal, Arturo (2014).** Genotoxicological Response of the Common Carp (*Cyprinus Carpio*) Exposed to spring Water In Tlaxcala, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 93:393-398
- Gu, Y.-G., Z.-H. Wang, S.-H. Lu, S.-J. Jiang, D.-H. Mu y Y.-H. Shu (2012).** Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environmental Pollution*. **163**: 248-255.
- Handy, R. (1994).** Intermittent exposure to aquatic pollutants: assessment, toxicity and sublethal responses in fish and invertebrates. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*. **107**: 171-184.
- Hawa Bibi, M., Ahmed, Faruque, Ishiga, Hiroaki, (2007).** Assessment of metal concentrations in lake sediments of south west Japan based on sediment quality guidelines. *Environnetal Geology*. 52, 625–639.
- Heddle, J. A., M. Hite, B. Kirkhart, K. Mavournin, J. T. MacGregor, G. W. Newell y M. F. Salamone (1983).** The induction of micronuclei as a measure of genotoxicity: A report of the US Environmental Protection Agency Gene-Tox Program. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. **123**: 61-118.

- Hernández Hernández, J. (2011).** Especiación de metales pesados, contaminantes en los suelos y acuífero del río de los Remedios. Tesis. Instituto Politecnico Nacional. IPN.
- Hoshina, M. M., D. d. F. de Angelis y M. A. Marin-Morales (2008).** Induction of micronucleus and nuclear alterations in fish (*Oreochromis niloticus*) by a petroleum refinery effluent. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. **656**: 44-48.
- Hughes, J. B. y Hebert, A. T. (1991).** Erythrocyte micronuclei in winter flounder (*Pseudopleuronectes americanus*): Results of field surveys during 1980–1988 from Virginia to Nova Scotia and in Long Island Sound. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **20**: 474-479.
- Hursthouse, A. S. (2001).** The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements—an overview and examples from Central Scotland, UK. Presented at the Whistler 2000 Speciation Symposium, Whistler Resort, BC, Canada, June 25–July 1, 2000. *Journal of Environmental Monitoring*. **3**: 49-60.
- Ibanez, J. G., M. Hernandez-Esparza, C. Doria-Serrano, A. Fregoso-Infante y M. M. Singh (2007).** *Environmental Chemistry: Fundamentals*, Springer New York.
- Ibáñez, M., Y. Picó y J. Mañes (1996).** Influence of organic matter and surfactants on solid-phase extraction of diquat, paraquat and difenzoquat from waters. *Journal of Chromatography A*. **727**: 245-252.
- IMTA. (2007).** El agua en la huasteca hidalguense. Instituto Mexicano Tecnológico del Agua. Gaceta del IMTA. Página consultada el 18 junio de 2014, en <https://www.imta.gob.mx/gaceta/anteriores/g08-12-2007/gaceta-imta-08.pdf>.
- INAFED. (2010a).** Calnali. Enciclopedia de los Municipios y Delegaciones de México. Instituto para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. Página consultada el 15 de mayo de 2014, http://www.e-local.gob.mx/wb2/ELOCAL/EMM_hidalgo.
- INAFED. (2010b).** Huazalingo. Enciclopedia de los Municipios y Delegaciones de México. Instituto para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. Página
-

consultada el 15 de mayo de 2014, http://www.e-local.gob.mx/wb2/ELOCAL/EMM_hidalgo.

INAFED. (2010c). Xochicoatlán. Enciclopedia de los Municipios y Delegaciones de México. Instituto para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. Página consultada el 28 Octubre de 2014, http://www.e-local.gob.mx/wb/ELOCAL/EMM_hidalgo.

INEGI (2010). Censo General de Población y Vivienda 2010. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Página consultada el 20 junio 2014. En <http://www.inegi.org.mx/default.aspx>.

Ioannides, K., K. Stamoulis, C. Papachristodoulou, E. Tziamou, C. Markantonaki y I. Tsodoulos (2014). Distribution of heavy metals in sediment cores of Lake Pamvotis (Greece): a pollution and potential risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*. **187**: 1-16.

Jamali, M. K., T. G. Kazi, M. B. Arain, H. I. Afridi, N. Jalbani, G. A. Kandhro, A. Q. Shah y J. A. Baig (2009). Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*. **163**: 1157-1164.

Jiménez Cisneros, B. E. (2002). La contaminación ambiental en México. México, Ed. Limusa. México.

Kabata-Pendias, A. y A. B. Mukherjee (2007). Trace Elements from Soil to Human. *Geophysical Research Abstracts*. **9**: 11054.

Kaiser, H. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*. **23**: 187-200.

Karadede, H. y E. Ünlü (2000). Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere*. **41**: 1371-1376.

Klavinš, M., A. Briede, V. Rodinov, I. Kokorite, E. Parele y I. Klavina (2000). Heavy metals in rivers of Latvia. *Science of The Total Environment*. **262**: 175-183.

Kumar, A. (2004). Environmental Contamination & Bioreclamation, S.B. Nangia for APH Publishing Corporation.

- Labrada, R., J. C. Caseley y C. Parker (1996).** Manejo de malezas para países en desarrollo, FAO. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- Leo Jinyuan Wang, X. L., Bill Schnute and Guifebg Jiang (2012).** Simultaneous Determination of Paraquat and Diquat in Environmental Water Samples by HPLC-MS/MS.
- Lozada-Zarate, E. J., S. Monks, G. Pulido-Flores, A. J. Gordillo-Martínez y F. Prieto-García (2006).** Determinación de metales pesados en *Cyprinus carpio* en la Laguna de Metztitlán, Hidalgo, México. V Congreso Internacional y el XI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, Morelos, México.
- Maccubbin, A. E., N. Ersing y M. E. Frank (1991).** Mutagenicity of sediments from the Detroit River. *Journal of Great Lakes Research*. **17**: 314-321.
- MacDonald, D. D., Carr, R. S., Eckenrod, D., Greening, H., Grabe, S., Ingersoll, C. G., Janicki, S., Janicki, T., Lindskoog, R. A., Long, E. R., Pribble, R., Sloane, G. y Smorong D. E. (2004).** Development, Evaluation, and Application of Sediment Quality Targets for Assessing and Managing Contaminated Sediments in Tampa Bay, Florida. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **46**: 147-161.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G. y Berger T. A. (2000).** Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **39**: 20-31.
- Maldonado-Enríquez, E. J., U. López-Noverola, R. M. Salinas-Hernández, N. González-Cortés, C. A. Cuenca-Soria, R. Jiménez-Vera y J. L. Hernández-Juárez (2015).** Contenido de metales pesados en músculo de pez diablo *Pterygoplichthys pardalis*.
- Manahan, S. E. (2007).** Contaminación del agua. Introducción a la química ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México. **4**: 145-200.
- McAlister, J., B. Smith, J. Neto y J. Simpson (2005).** Geochemical Distribution and Bioavailability of Heavy Metals and Oxalate in Street Sediments from
-

Rio de Janeiro, Brazil: A Preliminary Investigation. *Environmental Geochemistry and Health* **27**: 429-441.

Memet, V. B., Sen (2012). Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena* **92**: 1-10.

Nguyen-Ngoc, H., C. Durrieu y C. Tran-Minh (2009). Synchronous-scan fluorescence of algal cells for toxicity assessment of heavy metals and herbicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **72**: 316-320.

NMX-AA-026-SCFI-2010 Análisis de agua -Medición de nitrógeno Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Método de prueba. Diario Oficial de la Federación, 2011. Página consultada el 15 de abril del 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-026-SCFI-2010.pdf>.

NMX-AA-029-SCFI-2001 Análisis de Agua -Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Método de prueba. Diario Oficial de la Federación, 2001. Página consultada el 25 de abril de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf>.

NMX-AA-030/2-SCFI-2011 Análisis de Agua -Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método de prueba. Página consultada el 15 de febrero de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-030-SCFI-2011.pdf>.

NMX-AA-034-SCFI-2001 Análisis de agua -Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Método de prueba. Diario Oficial de la Federación, 1981. Página consultada el 18 febrero de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-034-SCFI-2001.pdf>.

NMX-AA-039-SCFI-2001 Análisis de aguas -Determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, Método de prueba. Página consultada el 15 de febrero

de 2012. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-039-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-051-SCFI (2001). Análisis de agua- Determinación de metales pesados por Absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la federación, 2001. Página consultada el 20 de febrero de 2012. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-051-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-072-SCFI-2001 Análisis de agua -Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método de prueba. Página consultada el 2 de febrero de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-072-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-073-SCFI-2001 Análisis de agua -Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, Método de prueba. Diario Oficial de la federación, 2001. Página consultada el 19 de febrero de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-073-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-079-SCFI-2001 Análisis de aguas -Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, Método de prueba. Página consultada el 14 de febrero de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-079-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-099-SCFI-2006 Análisis de agua -Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales, Método de prueba. Página consultada el de 23 mayo de 2012. En <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-099-SCFI-2001.pdf>

NOAA (2008). *SQuiRTs (Screening Quick Reference Tables). Office of response and restoration: NOAA's National Ocean Service.* Página consultada el 25 de Febrero 2015. En <http://response.restoration.noaa.gov/>.

NOM-127-SSA1-1994 (2000). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. 22

de noviembre, 2000. Página consultada el 5 de febrero de 2012. En <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

NOM-230-SSA1-2002 (2005). Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo. Diario Oficial de la Federación: 2005. Página consultada el 5 de febrero de 2012. En <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/230ssa14.html>

OMS (2011). Guidelines for Drinking-Water Quality. World Health Organization. Página consultada el 4 de abril 2015.

Papagiannis, I., I. Kagalou, J. Leonardos, D. Petridis y V. Kalfakakou (2004). Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). *Environment International*. **30**: 357-362.

Pateiro-Moure, M., M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo y J. Simal-Gándara (2008). Occurrence and Downslope Mobilization of Quaternary Herbicide Residues in Vineyard-Devoted Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **80**: 407-411.

Pateiro-Moure, M., M. Arias-Estévez y J. Simal-Gándara (2013). Critical Review on the Environmental Fate of Quaternary Ammonium Herbicides in Soils Devoted to Vineyards. *Environmental Science & Technology*. **47**: 4984-4998.

Pérez Moreno, F. (2004). Dinámica del arsénico en aguas subterráneas de pozos y sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo. Tesis. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A (1993). Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto. 27

Peters, E., F. J. Campoy y K. Flessa (2009). Ciénega de Santa Clara. Publicación especial del Instituto Nacional de Ecología, México. Comprehensive Monitoring Program

- Pietrapiana, D., M. Modena, P. Guidetti, C. Falugi y M. Vacchi (2002).** Evaluating the genotoxic damage and hepatic tissue alterations in demersal fish species: a case study in the Ligurian Sea (NW-Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* **44**: 238-243.
- Prasad, K. V. S. K., P. Paradha Saradhi y P. Sharmila (1999).** Concerted action of antioxidant enzymes and curtailed growth under zinc toxicity in *Brassica juncea*. *Environmental and Experimental Botany*. **42**: 1-10.
- Prieto García, F., M. d. L. Á. Lechuga Vargas, M. A. Méndez Marzo, E. Barrado Esteban y J. C. Gaytán Oyarzún (2006).** Daños tóxicos en tejidos vegetales, producidos por aguas contaminadas con arsénico en Zimapán, Hidalgo, México. *Food Science and Technology (Campinas)*. **26**: 94-97.
- Rauchenberger, M., K. D. Kallman y D. C. Morizot (1990).** Monophyly and geography of the Río Pánuco Basin swordtails (genus *Xiphophorus*) with descriptions of four new species. *American Museum Novitates*. 2975: 1-41.
- Relić, D., D. Đorđević, A. Popović y T. Blagojević (2005).** Speciations of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery. *Environment International*. **31**: 661-669.
- Ribeiro, C. O., Y. Vollaire, A. Sanchez-Chardi y H. Roche (2005).** Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquatic Toxicology*. **74**: 53-69.
- Romic, M., Romic, D., (2003).** Heavy metals distribution in agricultural top soils in urban area. *Environmental Geology*. **43**: 795–805.
- Rosenthal, G. G., Fitzsimmons, J. N., Woods, K. U., Gerlach G. y Fisher H. S. (2011).** Tactical release of a sexually-selected pheromone in a swordtail fish. *PLoS ONE*. **6**: 16994.
- Rosenthal, G. G. y García de León, F. J. (2006).** Sexual Behavior, Genes, and Evolution in *Xiphophorus*. *Zebrafish*. 85-90.
- Russo, C., L. Rocco, M. A. Morescalchi y V. Stingo (2004).** Assessment of environmental stress by the micronucleus test and the Comet assay on the
-

genome of teleost populations from two natural environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **57**: 168-174.

Saeed, S. M. y Shaker, I. M. (2008). Assessment of heavy metals pollution in water and sediments and their effect on *Oreochromis Niloticus* in the northern Delta lakes, Egypt. 8th International Symposium on Tilapia in Aquaculture.

Saeedi, M., Hosseinzadeh, Majid., Jamshidi, Ahmand, Pajooheshfar,, S.P., (2009). Assessment of heavy metals contamination and leaching characteristics in highway side soils, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*. **151**, 231–241.

Samboni Ruiz, N. E., Y. Carvajal Escobar y J. C. Escobar (2007). A review of physical-chemical parameters as water quality and contamination indicators. *Ingeniería e Investigación*. **27**: 172-181.

SEDUE (1989). Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua CE-CCA-001-1989. Diario Oficial de la Federación del 2 de diciembre de 1989. Tomo CDXXX, No. 9. México, D.F.

Shaapera, U., L. A. Nnamonu y I. S. Eneji (2013). Assessment of Heavy Metals in *Rana esculenta* Organs from River Guma, Benue State Nigeria. *American Journal of Analytical Chemistry*. **4**.

Singh, V. P. (2005). *Metal Toxicity and Tolerance in Plants and Animals*, Sarup & sons.

Smith, S. L., D. D. MacDonald, K. A. Keenleyside, C. G. Ingersoll y L. Jay Field (1996). A Preliminary Evaluation of Sediment Quality Assessment Values for Freshwater Ecosystems. *Journal of Great Lakes Research*. **22**: 624-638.

Spiro, T. G. y W. M. Stigliani (2003). Contaminación del agua y procesos de tratamiento. *Química medioambiental*, Pearson Educación. 14: 339-350.

Sun, Y., Q. Zhou, X. Xie y R. Liu (2010). Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *Journal of Hazardous Materials*. **174**: 455-462.

- Suresh, G., V. Ramasamy, M. Sundarrajan y K. Paramasivam (2015).** Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India. *Marine Pollution Bulletin.* **91**: 389-400.
- Tabari, S. S., Seyed Soheil Saeedi; Bandany, Gholamali A; Dehghan, Atena; Shokrzadeh, Mohammad (2010).** Heavy metals (Zn, Pb, Cd and Cr) in fish, water and sediments sampled from Southern Caspian Sea, Iran. *Toxicology and Industrial Health.* **26**: 649-656.
- Teklu, B. M., P. I. Adriaanse, M. M. S. Ter Horst, J. W. Deneer y P. J. Van den Brink (2015).** Surface water risk assessment of pesticides in Ethiopia. *Science of the Total Environment.* **508**: 566-574.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. y M. Bisson (1979).** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry.* **51**: 844-851.
- Tigano, C., B. Tomasello, V. Pulvirenti, V. Ferrito, C. Copat, G. Carpinteri, E. Mollica, S. Sciacca y M. Renis (2009).** Assessment of environmental stress in *Parablennius sanguinolentus* (Pallas, 1814) of the Sicilian Ionian coast. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* **72**: 1278-1286.
- Torres-Bugarín, O., J. L. Zavala-Aguirre, P. Gómez-Rubio, H. R. Buelna-Osben, G. Zúñiga-González y M. G.-U. Gómez (2007).** Especies de peces con potencial como bioindicadoras de genotoxicidad en el lago "La Alberca", Michoacán, México Potential fish species as genotoxicity biomarkers at lake "La Alberca", Michoacan, Mexico. *Hidrobiológica.* **17**: 75-81.
- Torres, D. y Capote T. (2004).** Agroquímicos un problema ambiental global: uso del análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. *Ecosistemas.* **3**: 2-6.
- Turgut, C. (2003).** The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002. *Environment International.* **29**: 29-32.
- Udroiu, I. (2006).** The micronucleus test in piscine erythrocytes. *Aquatic Toxicology.* **79**: 201-204.
-

- UNEP (2012).** Global Environment Outlook GEO 5: Environment for the Future We Want. United Nations Environment Programme.
- Ure, A. M., P. Quevauviller, H. Muntau y B. Griepink (1993).** Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **51**: 135-151.
- USEPA (1997).** Paraquat Dichloride. Reregistration Eligibility Decision (RED).
- USEPA (2007a).** Method 3015A. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA (2007b).** Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oil. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA (2007c).** Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA (2012).** Drinking Water Regulations and Health Advisories. Health and Ecological. Criteria Division, United States Environmental Protection Agency.
- Viarengo, A., D. Lowe, C. Bolognesi, E. Fabbri y A. Koehler (2007).** The use of biomarkers in biomonitoring: a 2-tier approach assessing the level of pollutant-induced stress syndrome in sentinel organisms. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. **146**: 281-300.
- Vicente-Martorell, J. J., M. D. Galindo-Riaño, M. García-Vargas y M. D. Granado-Castro (2009).** Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials*. **162**: 823-836.
- Vinodhini, R. y M. Narayanan (2008).** Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp). *International Journal of Environmental Science & Technology*. **5**: 179-182.
- Wang, L. K., J. P. Chen, Y. T. Hung y N. K. Shamas (2009).** Heavy Metals in the Environment.

- Wang, X. T., S. G. Chu y X. B. Xu (2003).** Organochlorine Pesticide Residues in Water from Guanting Reservoir and Yongding River, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **70**: 0351-0358.
- Weber, P., E. R. Behr, C. D. L. Knorr, D. S. Vendruscolo, E. M. Flores, V. L. Dressler y B. Baldisserotto (2013).** Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. *Microchemical Journal*. **106**: 61-66.
- Webster, R. (2001).** Statistics to support soil research and their presentation. *European Journal of Soil Science*. **52**: 331-340.
- WHO, 1990.** Chromium (Environmental Health Criteria 61) International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO (2011a).** Guidelines for Drinking-Water Quality 4th Edition. World Health Organization. Chemical aspects. **8**: 155-179.
- WHO (2011b).** Lead in drinking-water - Background Document for Development of WHO Guidelines for drinking-water-Quality. World Health Organization. Página consultada el 16 de agosto 2015. En WHO/SDE/WSH/03.04/09/Rev/1 geneva, Switzerland.
- Wu, B., Wang G., Wu J., Fu Q. y Liu C. (2014).** Sources of Heavy Metals in Surface Sediments and an Ecological Risk Assessment from Two Adjacent Plateau Reservoirs. *PLoS ONE*. **9**: 102101.
- Yadav, I. C., Devi N. L., Syed J. H., Cheng Z., Li J., G. Zhang y K. C. Jones (2015).** Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*. **511**: 123-137.
- Yang, J., Meng X.-Z., Duan Y.-P., Liu L.-Z., Chen L. y Cheng H. (2014).** Spatial distributions and sources of heavy metals in sediment from public park in Shanghai, the Yangtze River Delta. *Applied Geochemistry*. **44**: 54-60.
- Yi, Y., Yang, Z. y Zhang S. (2011).** Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the
-

middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environmental Pollution*. **159**: 2575-2585.

Yi, Y. J. y Zhang S. H. (2012). The relationships between fish heavy metal concentrations and fish size in the upper and middle reach of Yangtze River. *Procedia Environmental Sciences*. **13**: 1699-1707.

Zalacain, M., Sierrasesúmaga L. y Patiño A. (2005). El ensayo de micronúcleos como medida de inestabilidad genética inducida por agentes genotóxicos. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*. **28**: 227-236.

Zheng, Y.-M., Chen T.-B. y He J.-Z. (2008). Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China. *Journal of Soils and Sediments*. **8**: 51-58.